Environment Canada
Environnement Canada

Conservation and Protection
Conservation et Protection

Canadian Water Quality Guidelines for Cyanazine

B.D. Pauli, R.A. Kent, and M.P. Wong

SCIENTIFIC SERIES NO. 180

INLAND WATERS DIRECTORATE
WATER QUALITY BRANCH
OTTAWA, ONTARIO, 1991

(Disponible en français sur demande)

91-03726/

Printed on paper that contains recovered waste

Published by authority of
the Minister of the Environment

© Minister of Supply and Services Canada 1991
Cat. No. En 36-502/180E
ISBN 0-662-18512-9

Contents

Page

ABSTRACT v

RÉSUMÉ v

INTRODUCTION AND BACKGROUND 1
- Uses and production 1
- Physical and chemical properties 1
  - Mode of action 2
  - Methods of analysis 3
- Entry into the environment 3
- Concentrations in water, sediment, and biota 6
  - Canada 6
  - United States 6
- Environmental degradation, fate, and persistence 8
  - Plants and Soil 8
    - Degradation 8
    - Fate 9
    - Persistence 9
  - Water and Sediment 13

RATIONALE 13
- Raw water for drinking water supply 13
  - Guideline 13
  - Concentrations in drinking water 15
  - Removal by water treatment operations 16
- Freshwater aquatic life 16
  - Bioaccumulation 16
  - Toxicity to aquatic organisms 16
    - Phytoplankton 17
    - Invertebrates and fish 17
  - Guideline 17
- Agricultural uses 17
  - Livestock watering 17
    - Toxicity to livestock and related biota 17
      - Acute and chronic toxicity, carcinogenicity, and teratogenicity 17
    - Guideline 23
  - Irrigation 23
    - Guideline 23
- Recreational water quality and aesthetics 23
  - Guideline 23
- Industrial water supplies 23
  - Guideline 23

Contents (cont'd)

Page

SUMMARY 23

ACKNOWLEDGMENTS 23

REFERENCES 23

Tables

1. Physical and chemical properties of cyanazine active ingredient 2
2. Cyanazine residues in runoff from agricultural land 5
3. Environmental concentration of cyanazine residues in water, sediment and biota 7
4. Summary of cyanazine persistence studies in soil 10
5. Summary of cyanazine degradation in soil/sediment and water 14
6. Acute toxicity of cyanazine to aquatic organisms 18
7. Acute and chronic toxicity of cyanazine to mammalian and avian species ... 21
8. Recommended water quality guidelines for cyanazine 23

Illustration

Figure 1. Structural formula for cyanazine 2

Abstract

A review of the available literature on the use, environmental fate, persistence and toxicity of the triazine herbicide cyanazine was conducted. The effects of cyanazine on raw public drinking water supplies, aquatic life, recreational water quality and aesthetics, and on agricultural and industrial water supplies are summarized. From this information, guidelines for the protection from cyanazine of specific water uses are recommended.

Résumé

On a fait la revue des documents traitant des usages de la cyanazine, herbicide à base de triazine, de ce qu'il en advient dans l'environnement, de sa persistance et de sa toxicité. On présente un sommaire des données receuillies sur les effets de la cyanazine à la qualité des eaux brutes des réserves d'alimentation publiques, à la flore et à la faune aquatiques, à la qualité et à la valeur esthétique des eaux d'usage récréatif et à la qualité des eaux d'usage agricole et industriel. Enfin, en se basant sur les renseignements examinés, on formule des recommandations visant la protection contre les effets de la cyanazine en considération de certains des usages auxquels les eaux sont destinées.

Canadian Water Quality Guidelines for Cyanazine

B.D. Pauli, R.A. Kent, and M.P. Wong

INTRODUCTION AND BACKGROUND

Uses and Production

The Geigy Laboratories in Switzerland synthesized the first triazine compound in 1952. By substituting to the side chains of the triazine ring structure, further triazine compounds, including cyanazine, were created (Smith, Muir, and Grover 1982). Cyanazine was initially registered in Canada in 1970. It is currently being manufactured and distributed by Shell Chemicals (Weed Science Society of America 1983); Canadian distributors include Pecten Chemicals and Ciba-Geigy Canada (Agriculture Canada 1989). The common Canadian trade name for cyanazine is Bladex.

Cyanazine is a selective triazine herbicide used for annual broadleaf and grass weed control in corn, grain sorghum, flower bulbs, potatoes, wheatfallow, soybeans, triazine-resistant canola, and peas (Worthing and Walker 1987; Weed Science Society of America 1983; Smith, Muir, and Grover 1982). Of the total cyanazine used in the United States, approximately 96% is used in corn production (U.S. EPA 1988). Cyanazine is also widely used on corn in conservation tillage programs in the United States (Helling et al.1988). In Ontario, cyanazine is registered for use on corn and triazine-resistant canola (Ontario Ministry of Agriculture and Food 1989). A list of weeds susceptible to cyanazine published by the Ontario Ministry of Agriculture and Food (1989) includes lady's thumb, lamb's-quarters, wild buckwheat, wild mustard, crab grass, fall panicum, and velvetleaf.

Cyanazine is formulated as either an 80% wettable powder (Bladex 80W), a 480-g·L^{-1} liquid flowable suspension (Bladex T.T.C.), or as 90% wettable or soluble granules (Bladex Nine-T) (Agriculture Canada 1989). It can be incorporated into the soil as a pre-plant treatment or applied pre- or postemergence to crops. Beynon, Bosio, and Elgar (1972) stated that most applications of cyanazine are preemergence; some postemergence applications include spring application to autumn-sown cereals. The usual carriers are water or liquid fertilizer solutions (Weed Science Society of America 1983). Cyanazine can also be applied with other herbicides. For instance, a postemergence application of cyanazine to barley and wheat in a tank-mix including hormonal weed killers can be used for control of hard-to-kill broadleaf weeds (Worthing and Walker 1987). Cyanazine is often applied in conjunction with, or is formulated with, atrazine as "Blazine," with MCPA as "Blagal," or with butylate, metolachlor, or dicamba (Ontario Ministry of Agriculture and Food 1989).

The usual application rate for cyanazine ranges from about 0.2 to 4.0 kg-ai·ha^{-1} (ai = active ingredient) (Smith, Muir, and Grover 1982). Typical application rates in Ontario are 1.12 to 3.36 kg-ai·ha^{-1} (Smith, Muir, and Grover 1982). In the United States, however, soil characteristics can affect the application rates; cyanazine is applied at 1.4 kg-ai·ha^{-1} when applied alone on a sandy loam soil with less than 1% organic matter, but may be applied with an application rate of up to 5.3 kg-ai·ha^{-1} on a fine-textured, high organic matter soil (Wilson 1988).

In Ontario in 1978, 512.8 metric tonnes (t) of cyanazine were used on field crops, fruits, and vegetables (Roller 1979). In 1983, 431.8 t were used for the same purpose (McGee 1984), while in 1986, 226.8 t were used (Moxley 1989). Thus the volume of cyanazine used in Ontario has constantly decreased over the last 10 years. In 1986, 1071 t of formulated cyanazine products were imported into Canada. During the same year, 1615 t of the technical grade product (active ingredient) were brought into the country. In 1987, 229 t and 1684 t of the formulated and technical grade product, respectively, were imported (Statistics Canada 1987, 1988). Ciba-Geigy Canada Ltd. imports technical grade cyanazine for formulation into end-use products (Agriculture Canada 1989).

Physical and Chemical Properties

Cyanazine is the common name for 2-[[4-chloro-6-(ethylamino)-1,3,5-triazin-2-yl] - amino]-2-methylpropanenitrile (CAS) or 2-(4-chloro-6-ethylamino-1, 3 , 5-triazin-2-ylami-

no)-2-methylpropionitrite (IUPAC). The structural formula for cyanazine is shown in Figure 1. Its Chemical Abstracts Service Registry Number is 2175-46-2, and its trade names include Bladex, Fortol, and Payze.

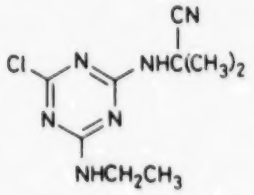

Figure 1. Structural formula for cyanazine.

Table 1. Physical and Chemical Properties of Cyanazine Active Ingredient

Chemical formula	$C_9H_{13}ClN_6$
Physical state	crystalline solid[1] (technical product 95% pure)
Colour	colourless/white[1,2]
Molecular weight	240.7[1]
Specific gravity	not determined
Melting point	166.5–167.0°C[1]
Boiling point	not determined
Vapour pressure	200 nPa @ 20°C[1]
Aqueous solubility	171 mg·L^{-1} @ 25°C[1]
Solvent solubility:	
acetone	195 g·L^{-1} @ 25°C[3]
benzene	15 g·L^{-1} @ 25°C[1]
chloroform	210 g·L^{-1} @ 25°C[1]
ethanol	45 g·L^{-1} @ 25°C[1]
hexane	15 g·L^{-1} @ 25°C[1]
methylcyclohexanone	210 g·L^{-1} @ 25°C[2]
K_{ow} (estimate)	3.09[4] 3.68[5]
pKa	1.0[6]

[1]Worthing and Walker 1987; [2]U.S. EPA 1988; [3]Royal Society of Chemistry 1987; [4]Chiou et al. 1977; [5]Banerjee, Yalkowski, and Valvani 1980; [6]Muir and Baker 1978.

The physical and chemical properties of the technical active ingredient are summarized in Table 1. Cyanazine is designated an s-triazine because of the symmetrical arrangement of the nitrogen atoms on the heterocyclic ring. The compound is a solid at standard temperature and pressure and is characterized by a low vapour pressure (200 nPa at 20°C, Worthing and Walker 1987) and octanol/water partition coefficient (3.68, Banerjee, Yalkowski, and Valvani 1980). Its aqueous solubility has been reported to be 171 mg·L^{-1} at 25°C (Worthing and Walker 1987). Cyanazine is stable at high temperature, undergoing only 1% to 8% decomposition after 100 h at 75°C, and is resistant to photodegradation and hydrolysis (U.S. EPA 1988; Worthing and Walker1987). Cyanazine is also stable during the storage of soil and plant samples. Beynon (1972) found no significant decomposition of cyanazine residues in soil stored for 231 d at −10°C or in crop samples stored for 294 d at −10°C (or for 16 months at −15°C). There was some decomposition when the samples were stored at 0°C.

Mode of Action of Cyanazine

After application to the soil, cyanazine is readily absorbed by the roots of plants and translocated to the leaves. If applied postemergence, it is readily absorbed by the foliage. Cyanazine is a photosynthetic inhibitor. The mode of action is inhibition of the Hill reaction of Photosystem II which results in chlorosis, necrosis, and plant death (U.S. EPA 1986; Smith, Muir, and Grover 1982). The inhibition occurs through an interruption of the flow of electrons within the photosynthetic apparatus. Cyanazine thereby interferes with the evolution of oxygen from water, resulting in decreased carbohydrate synthesis. It has been proposed that the exact site of action of the inhibition of photosynthesis is at the water-splitting site of Photosystem II (Brian 1976; Esser et al. 1975). Ashton and Crafts (1973) suggest that a reaction probably coupled with the photolysis of water may result in the formation of a secondary phytotoxic agent primarily responsible for the herbicidal properties of the triazines.

In isolated pea chloroplasts, Brewer, Arntzen, and Slife (1979) found that cyanazine inhibited electron transport but did not uncouple photophosphorylation. The primary site of inhibition was on the reducing site of Photosystem II, probably at the electron transfer step between the primary electron acceptor and the plastoquinone pool of the electron transport chain. At 12.0 mg·L^{-1}, cyanazine completely inhibited electron flow and ATP synthesis associated with noncyclic photophosphorylation. Garcia-Romera, Miguel, and Ocampo (1988) stated that cyanazine will also inhibit growth through a mitotic disturbance of plant cells. Finke, Warner, and Muzik (1977) found that tria-

zine herbicides, including cyanazine, were effective inhibitors of nitrite reduction; triazine-resistant plants appear to have the ability to prevent this inhibition.

Methods of Analysis

Methods of analysis for cyanazine include gas liquid chromatography (GLC) and high-performance liquid chromatography (HPLC) (Worthing and Walker 1987). The U.S. EPA (1986) recommended HPLC for cyanazine in water samples with separation and measurement using an ultraviolet detector (estimated method detection limit 6 $\mu g \cdot L^{-1}$). Muir and Baker (1976) used gas chromatography with an alkali-flame ionization detector (AFID) for cyanazine in water samples (the detection limit was 0.01 $\mu g \cdot L^{-1}$). In a later study they used GLC with an electrolytic conductivity detector (ECD) and an AFID for cyanazine in water and extracted soil samples (Muir and Baker 1978) (detection limits not given). Richards et al. (1987) used a dual-column capillary GLC with nitrogen-phosphorus specific thermionic detectors to achieve a detection limit of 0.25 $\mu g \cdot L^{-1}$ in rainwater samples. Helling et al. (1988) used GLC with a nitrogen-phosphorous detector to achieve a detection limit of 0.6 $\mu g \cdot kg^{-1}$ in soil. Pionke et al. (1988) used a GC equipped with an ECD and N-P thermionic selective detector to achieve a minimum detection limit of 0.01 $\mu g \cdot L^{-1}$ in ground water. Lee and Stokker (1986) reported that detection techniques for the analysis of triazines in water have included Coulson conductivity detection and GLC equipment using photoionization detectors. Mass spectrometry (MS) has also been used. Triazine conversion to heptafluorobutyryl derivatives followed by GLC using electron capture detection and flame ionization detection after formation of trimethylsilyl derivatives has been used and combined GLC/MS methods have been developed (Lee and Stokker 1986).

Entry into the Environment

Translocation of cyanazine to surface waters could result from direct deposition of spray to the water or from vapour drift and precipitation. Surface runoff and ground-water intrusions from treated lands may also carry cyanazine to watercourses (Pionke et al. 1988; Smith, Muir, and Grover 1982).

Runoff losses of soil-applied triazine herbicides such as cyanazine are dominated by movement in the water phase as opposed to movement with eroded soil (Johnson and Baker 1982, 1984; Leonard et al. 1979; Baker, Johnson, and Laflen 1976). Runoff events occurring within 2 weeks of application appear to be the most important with respect to delivery of cyanazine to surface or ground waters. Generally, runoff concentrations are determined by method of application (i.e., incorporation) and persistence of the compound in the runoff zone in relation to the intensity of rainfall and its time after application (Leonard, Langdale, and Fleming 1979).

Richards et al. (1987) found cyanazine in rainwater collected from each of four stations located in areas of intense pesticide use in the north-central United States. At the four stations, the number of samples that contained cyanazine ranged from 5 to 23 of the 30 samples collected. Concentrations ranged from < 0.1 to 0.5 $\mu g \cdot L^{-1}$.

Muir and Baker (1976) studied the loss of cyanazine after a postemergence application to tile-drained (average tile drain depth 1.3 m) corn field crops on a light, sandy loam soil in Quebec. In the first season of monitoring, cyanazine (applied at 3.36 $kg \cdot ha^{-1}$) was found in the tile outlets in concentrations ranging from < 0.01 to 0.68 $\mu g \cdot L^{-1}$. After a similar application in the second year of the study, mean concentrations found in the tile drain outlet ranged from < 0.01 to 1.06 $\mu g \cdot L^{-1}$. A metabolite of cyanazine, cyanazine amide, was found in similar concentrations. A mean concentration of 0.50 $\mu g \cdot L^{-1}$ was calculated for cyanazine in the tile drainage from the second year's application, which yielded an estimated loss of 0.02 $g \cdot ha^{-1}$ by means of this route. This rate of loss amounted to about 0.15% of the herbicide applied. Results from subsequent treatments in 1975 (Muir and Baker 1978) and 1976 (Yoo, Muir, and Baker 1981) confirmed that losses of cyanazine through tile drainage were less than 0.2% of the amount applied. In general, annual runoff losses of cyanazine are less than 2% of the amount applied. This figure is consistent with that reported for other triazine herbicides such as simazine and atrazine (Glotfelty et al. 1984).

Isensee et al. (1988) studied the movement of cyanazine from soil into wells sunk into field plots in Iowa and Pennsylvania. Cyanazine had been found in the ground water in this area in concentrations ranging from 0.1 to 1.0 $\mu g \cdot L^{-1}$ where the depth to ground water was only about 0.9 m. The plots were no-till cornfields, and the wells were capped aluminum tubes sunk to a depth of 1.1 to 1.4 m. In 1985, 18 d after application of 2.2 $kg \cdot ha^{-1}$ cyanazine, contamination of 2 of the 11 wells was reported with concentrations of 3.4 and 3.6 $\mu g \cdot L^{-1}$. In 1986, 68 d after a similar application, cyanazine was found in 7 of 10 wells sunk into the treated plots, and in 1 of 4 wells

located on untreated plots adjacent to the treated field area. The range of concentrations was 0.1–0.7 $\mu g \cdot L^{-1}$ in the wells in the treated field area; the level in the well in the untreated area was 0.2 $\mu g \cdot L^{-1}$. The positive result found in the untreated plot indicated that subsurface movement of cyanazine occurred with little degradation of the compound. After 162 d, one positive sample was found in one well at a concentration of 0.1 $\mu g \cdot L^{-1}$. The authors stated that typical cyanazine concentrations in ground water in their study were below 0.2 $\mu g \cdot L^{-1}$.

Leonard, Langdale, and Fleming (1979) conducted a runoff study in four small watersheds in Georgia. Two plots treated with cyanazine had areas of 1.3 and 1.4 ha. The plots had 4% and 3% slopes, respectively, and sandy loam soils. The authors found that total cyanazine runoff losses were usually less than 2% of that applied. Cyanazine was transported primarily in solution rather than adsorbed to sediment, but levels in sediment were 2 to 5 times higher than in an equivalent amount of water. One plot was treated with 1.61 $kg \cdot ha^{-1}$ of cyanazine and the first runoff event was 10 d after application. The total percentage of cyanazine in runoff was 1.0%, with a maximum concentration of 180 $\mu g \cdot L^{-1}$ in solution and 2300 $\mu g \cdot kg^{-1}$ in sediment. On the second plot, 1.35 $kg \cdot ha^{-1}$ cyanazine was applied and the first runoff event occurred 17 d after application. The total estimated to be in the runoff was 0.07% of the amount applied, with a range of 2 to 12 $\mu g \cdot L^{-1}$ in the solution phase and from 100 to 200 $\mu g \cdot kg^{-1}$ in the soil particles.

The movement of pesticides and soil from fields in an Iowa watershed was studied for 5 years by Johnson and Baker (1982, 1984). Cyanazine was applied without soil incorporation to conventionally tilled fields planted to corn. The application rate was 2.24 $kg \cdot ha^{-1}$. Field, fieldborder, and stream-water and sediment samples were taken for analysis of the loss of the herbicide. Loss during calm-weather applications was low; the amount of the herbicide reaching filter paper disks on the soil surface was approximately equivalent to the amount leaving the sprayer nozzle. Loss immediately following application was also low as soil samples taken within 2 to 4 h of application indicated that the amount measured on the soil surface was equivalent to the amount applied. Soil sampling before the first rainfall indicated that herbicide levels in the dry soil did not decrease before the first wetting event. In 1979, the annual rainfall was well above the long-term average and several intense rainstorms occurred in June and July. The resulting severe runoff and erosion resulted in cyanazine field runoff losses as high as 5.6%. From 1976 to 1978, cyanazine losses never exceeded 1% of the amount applied. In 1980, field loss of cyanazine was approximately 2.8%. Most of the cyanazine was lost with the runoff water; in 1979, 58.3% of the annual cyanazine runoff loss was associated with the water phase, while in 1980 the amount in water was 70.0%. Although little cyanazine was lost with the entrained soil particles, the concentration in the particles was 10 to 20 times greater than the concentration in an equivalent amount of runoff water, and was nearly equal to the concentration found in the 0- to 1-cm soil layer.

Kadoum and Mock (1978) sampled water collected in tailwater pits at the base of corn and sorghum fields in Kansas in 1973 and 1974. The pits were used for livestock watering and irrigation and as a source of water for wildlife. In this study, the tailwater basins were at the bottom of fields that had surface soils of silt loam and 0% to 3% slopes. The average concentration of cyanazine in the water of the tailwater pits was approximately 29.3 $\mu g \cdot L^{-1}$, and the herbicide was found in 16 of 327 samples (4.9%). The maximum concentration was 73.0 $\mu g \cdot L^{-1}$. The average concentration in the tailwater pit bottom sediment was approximately 40.3 $\mu g \cdot kg^{-1}$, and cyanazine was found in 10 of 309 (3.4%) pit bottom samples (maximum concentration 125 $\mu g \cdot kg^{-1}$). During the initial year of the study, many of the samples were stored for 2 weeks or longer at about 22°C before extraction of residues, which may have resulted in some decomposition of cyanazine.

Table 2 contains a summary of the results of several studies investigating the loss of cyanazine under various agricultural conditions. Hall, Hartwig, and Hoffman (1984), for instance, compared runoff losses from no-till and conventional tillage corn fields. The maximum total annual loss through surface runoff was 5.7% of the amount applied to a conventionally tilled plot, while losses from no-tillage plots were much lower (< 0.01%–0.75%). Baker, Johnson, and Laflen (1976) compared cyanazine runoff losses from fields in Iowa that were cultivated using six different tillage techniques: conventional tillage as opposed to till-plant, chisel plow, disk, ridge-plant, and fluted coulter. The last five are all conservation tillage techniques that leave varying amounts of residue on the soil surface. During the 2 days following herbicide application, two simulated rains of 6.35 $cm \cdot h^{-1}$ were followed by a rain of 12.7 $cm.h^{-1}$ for a total of 21.6 cm. The average runoff loss of cyanazine was 11% of the

Table 2. Cyanazine Residues in Runoff from Agricultural Land

Plot description (soil type/crop)	Formulation (% ai)	Application rate	Method of application	Residues in runoff and days post-treatment	Reference
Pennsylvania, Hagerstown silty clay loam (14% slope)					Hall, Hartwig, and Hoffman 1984
- no-tillage corn (various residues and "living" mulches tested)	-	4.5 kg·ha^{-1}	Preemergence spray.	<0.01%-0.75% lost via runoff*	
		2.2 kg·ha^{-1}		*	
		2.2 kg·ha^{-1}		*	
- conventional tillage corn	-	4.5 kg·ha^{-1}		5.71% lost via runoff*	
		2.2 kg·ha^{-1}		0.75% lost via runoff*	
		2.2 kg·ha^{-1}		1.48% lost via runoff*	
Iowa, 3 soil types, various tillage practices, 4.7%-12.2% slopes	-	2.24 kg·ha^{-1}	Wettable powder, surface application. Rainfall/runoff ratio 20/15 (cm) achieved with a simulated severe rainstorm.	Concentration 101-275 µg·L^{-1} for runoff 2 d post-treatment. Average total loss via runoff = 11%	Baker, Johnson, and Laflen 1976
Watkinsville, Georgia. Sandy loam/ sandy clay loam 1.3 ha, 2% slope, corn	-	1.61 kg·ha^{-1}	Wettable powder, surface application. Rainfall/runoff ratio 3.61/0.40 (cm).	Mean concentration 193 µg·L^{-1} for runoff 10 d post-treatment. (1% lost after 2 months.)	Smith et al. 1978
Watkinsville, Georgia. Sandy loam/ sandy clay loam 1.38 ha, 3% slope, corn	-	1.35 kg·ha^{-1}	Wettable powder, surface application.	Mean concentration 13 µg·L^{-1} for runoff 17 d after planting. 0.07% lost via runoff after 1 month (3 runoff events).	Smith et al. 1978

* Total loss in runoff water and entrained sediment, concentrations not reported.

amount applied. The field plots were sloped (4.7%–12.2% grade) and 2.24 $kg \cdot ha^{-1}$ of cyanazine was applied. The authors found that the highest losses were from soils with high sand content.

Concentration in Water, Sediment, and Biota

Data on the environmental concentrations of cyanazine are presented in Table 3. Available information indicates that cyanazine does not accumulate in the environmental compartments that have been monitored and is not biomagnified in the food web.

Canada

In Ontario, only 2 of 360 samples collected during an intensive monitoring study from 1973 to 1975 of a small agricultural drainage area in southwestern Ontario contained detectable residues of cyanazine (detection limit 0.02 $\mu g \cdot L^{-1}$); the maximum reported concentration was 13 $\mu g \cdot L^{-1}$ (Roberts et al. 1979). The rare occurrence may have been a result of its use pattern in the area, however, as only 29 kg of the herbicide had been used on an annual basis on approximately 0.5% of the 4500-ha watershed. In 1975, Frank et al. (1982) were not able to detect cyanazine in water samples collected from 11 agricultural watersheds in southwestern Ontario. In this area, 2468 kg of cyanazine had been applied to the 47 072 ha of total cropland in the watersheds.

Pesticide contamination of rural Ontario wells was investigated between 1979 and 1984 by Frank, Ripley, et al. (1987) and Frank, Clegg, et al. (1987). On-site investigations were undertaken where well contamination through misuse or accidental spills of pesticides was suspected. Cyanazine was not found (detection limit 0.1 $\mu g \cdot L^{-1}$) in any of the water samples collected during November and December of 1984 from the 26 farms where cyanazine had been used that year (Frank, Ripley, et al. 1987). In a later study (Frank, Clegg, et al. 1987), cyanazine was found (with a concentration of 0.1 $\mu g \cdot L^{-1}$) in 1 of 112 wells investigated for contamination by means of surface runoff and spray drift, and in 6 of 48 wells where contamination was the result of spills in or around the well. The maximum reported concentration of cyanazine as a result of a spill was 125 $mg \cdot L^{-1}$ in a 5-m sandpoint well 7 d after the spill. The authors noted that cyanazine moved by means of the ground water from this well to an adjacent drilled well in less than 7 d.

Frank and Logan (1988) analyzed water samples collected from the mouth of the Grand, Saugeen, and Thames rivers in southwestern Ontario between 1981 and 1985. A total of 175.4 t of cyanazine was applied to the 1.76 million ha of the watersheds drained by these three rivers during 1983. Of 440 water samples collected, cyanazine was found in 45 (detection limit below 0.02 $\mu g \cdot L^{-1}$). The highest mean annual concentration occurred in the Thames (2.6 ± 4.3 $\mu g \cdot L^{-1}$) in 1984. Cyanazine was detected in only one sample during the January to April sampling period, which would indicate that cyanazine was not persistent from one growing season to the next. The authors estimated the annual loadings of cyanazine to the Grand, Saugeen, and Thames rivers as less than 5 kg in 1981 and 1985, and 290, 52, and 27 kg during 1982, 1983, and 1984 respectively. In 1983, the estimated loss of cyanazine to runoff was 0.03%. For the individual watersheds the estimated loss-to-use ratio of cyanazine ranged from 0.009% to 0.34% (Frank and Logan 1988). Cyanazine has also been detected during well-water monitoring programs in southern Ontario (OMOE 1987a, 1987b). Results of these investigations are discussed below.

Frank et al. (1979) examined 45 suspended solids samples collected during 1974 and 1976 from Canadian streams flowing into the Great Lakes, but were not able to detect any residues of triazines (detection limit 0.05 $\mu g \cdot g^{-1}$).

United States

In the United States, cyanazine residues have been found in the surface waters of 11 states. A maximum concentration of 900 $\mu g \cdot L^{-1}$ for surface water samples has been reported to the U.S. EPA's STORET data base (U.S. EPA 1987). Cyanazine was reported in 21 of the 1564 groundwater samples listed by STORET. The maximum concentration in ground water was 3500 $\mu g \cdot L^{-1}$ (U.S. EPA 1987). It was not mentioned whether these high concentrations were the result of spills. Cyanazine residues have been found in the ground waters of Iowa and Pennsylvania at concentrations ranging from 0.1 $\mu g \cdot L^{-1}$ to 1.0 $\mu g \cdot L^{-1}$ (Cohen, Eiden, and Lorber 1986). Cyanazine was also found in the drinking water of the city of New Orleans in concentrations ranging from 0.01 $\mu g \cdot L^{-1}$ to 0.35 $\mu g \cdot L^{-1}$ (U.S. EPA 1987).

Wnuk et al. (1987) studied public drinking water supplies in Iowa that use surface water as a water source. They collected water samples following rainfall in late spring and early summer. In 1982, about 40% to 50% of their water samples contained cyanazine. The authors also cited a 1986 study by Monsanto that reported that 44.1% of treated and untreated water samples collected

Table 3. Environmental Concentration of Cyanazine Residues in Water, Sediment, and Biota

Medium	Location	Concentration Mean	Range	N	Year(s)	Reference
Surface water	Hillman Creek drainage, southwestern Ontario, agricultural watershed	-	ND–13 $\mu g \cdot L^{-1}$ (detection limit 0.02 $\mu g \cdot L^{-1}$)	Detected in only 2 of 360 samples	1973–1974	Roberts et al. 1979
Surface water	Des Moines River, Iowa	0.091 $\mu g \cdot L^{-1}$	0–0.66 $\mu g \cdot L^{-1}$	-	Sept. 1977 –Nov. 1978	Leung, Bulkley, and Richard 1981
Ground water	Rural farm wells in southern Ontario, mineral soils.	-	ND (detection limit 0.1 $\mu g \cdot L^{-1}$)	Not detected in 91 wells while known to be used at 26 of the 91 farms.	1984	Frank et al. 1987
Ground water	Rural farm wells in southern Ontario suspected of contamination.	-	ND–125 000 $\mu g \cdot L^{-1}$ (detection limit 0.1 $\mu g \cdot L^{-1}$). Maximum reported concentration due to a direct spill.	Detected in 7 of 160 wells suspected of contamination.	1979–1984	Frank, Clegg, et al. 1987
Fish (numerous species)	Des Moines River, Iowa	ND (DL = 10 $\mu g \cdot kg^{-1}$)	-	-	Sept. 1977 –Nov. 1978	Leung, Bulkley, and Richard 1981
Fish (*Ictalurus nebulosus*, *Dorosoma cepedianum*, *Pomoxis nigromaculatis*)	Hillman Creek drainage, southwestern Ontario, agricultural watershed.	ND (detection limit not reported)	-	33	1974	Roberts et al. 1979

* ND = not detected.

from Iowa surface waters between May 1985 and March 1986 contained cyanazine (concentrations ranged from 0.25 $\mu g \cdot L^{-1}$ to 1.54 $\mu g \cdot L^{-1}$). In the Wnuk et al. (1987) study, the incidence of cyanazine in drinking water was quite high; treated surface water contained cyanazine in 26 of 33 (79%) of the samples and the untreated water had cyanazine in 11 of 15 (73%) of the samples. Concentrations were 0.13-17.0 $\mu g \cdot L^{-1}$ (mean of 2.7 $\mu g \cdot L^{-1}$) in the treated water and 0.12–20.0 $\mu g \cdot L^{-1}$ (mean of 3.8 $\mu g \cdot L^{-1}$) in the untreated water.

Pionke et al. (1988) found cyanazine in 1 of 20 wells and piezometers sunk into a 740-ha watershed in Pennsylvania, but not in the streams draining the watershed. An average of 1.4 $kg \cdot ha^{-1}$ cyanazine was applied to corn near nine of the wells. Cyanazine was detected at 0.09 $\mu g \cdot L^{-1}$ in the one positive sample found.

Cyanazine was found in the waters collected by a newly built reservoir on the Des Moines River in Iowa (U.S. EPA 1987). The source of the cyanazine was attributed to runoff from agricultural operations upstream. Cyanazine levels varied seasonally with application to crops: maximum concentrations (0.071–0.457 $\mu g \cdot L^{-1}$) were found from May to August; less was found from September to December (0.002 to 0.151 $\mu g \cdot L^{-1}$); and from January to April, no residues were found. These data indicated that cyanazine residues in ground and surface waters do not persist from year to year. Leung, Buckley, and Richard (1981) investigated the influence of this reservoir on cyanazine concentrations in water and warmwater fish in 1977 and 1978. Cyanazine was detected in the river and reservoir at a mean concentration of 0.091 $\mu g \cdot L^{-1}$, but no cyanazine was detected in any of whole body samples of the seven local fish species (detection limit 10 $\mu g \cdot kg^{-1}$).

Environmental Degradation, Fate, and Persistence

Plants and Soil

Degradation

When crops are treated with postemergent applications, cyanazine is readily absorbed by the foliage. When applied to the soil, it is absorbed by the roots and translocated to the leaves (Weed Science Society of America 1983). The metabolic degradation of cyanazine in plants involves removal of the ethyl group, hydration of the cyano group, and exchange of the chlorine atom with a hydroxyl group (Weed Science Society of America 1983). In plants and soil, the nitrile group is hydrolyzed to the corresponding carboxylic acid (Worthing and Walker 1987). Muir and Baker (1976) found the cyanazine metabolite cyanazine amide in the runoff from a field in Quebec. Some researchers have reported that deisopropylated atrazine is a soil microbial metabolite of cyanazine (Sirons, Frank, and Sawyer 1973).

Smith (1985) briefly summarized the degradation and persistence of triazine herbicides in Canadian soils as determined from both laboratory and field studies. The laboratory studies indicated that soil degradation results from both chemical and biochemical processes. The primary route of cyanazine degradation in soil is through microbial activity (U.S. EPA 1987). Under field conditions, losses by either photodecomposition or volatilization are minimal (U.S. EPA 1987; Weed Science Society of America 1983).

Sirons, Frank, and Sawyer (1973) studied the degradation of cyanazine under field conditions in a clay loam soil from Exeter, Ontario. Cyanazine was reported to be converted by microbial activity to deisopropylated atrazine and cyanazine amide. Both of these metabolites retain some phytotoxic activity, although at much lower levels than that of the parent compound. The loss of cyanazine was accompanied by accumulation and slow degradation of the deisopropylated metabolite. The specific degradation sequence involves hydrolysis of the nitrile group followed by microbial degradation. The cyanomethylethyl group, with its hydrolysis products in the 4 position, becomes the preferred site for microbial attack.

The chemical degradation of cyanazine through hydrolytic catalysis was studied by Brown, Furmidge, and Grayson (1972). The degradation was pH and temperature dependent (pH range 1.5–12; temperature 25°C–75°C). The longest hydrolysis half-lives for the compound occurred near neutral pH and room temperature (the actual values were not reported for these conditions). The compound is stable to degradation at pH values of 5, 7, and 9 for greater than 30 d (U.S. EPA 1988).

Beynon, Stoydin, and Wright (1972b) conducted a greenhouse study of the metabolic breakdown of cyanazine in wheat and potatoes grown in treated soils. When the crops were grown in soils treated with ^{14}C-cyanazine, the breakdown products in the plants were the result of hydrolysis reactions of the nitrile and chlorine groups and of de-N-alkylation reactions. Cyana-

zine residues were present in both free and conjugated states. In an earlier soil degradation study, Beynon, Bosio, and Elgar (1972) concluded that first-order kinetics did not occur in soil degradation trials and that the rate of loss of cyanazine did not depend on soil texture.

Fate

Anderson, Stephenson, and Cork (1980) investigated several factors affecting the fate of atrazine and cyanazine in Manitoba and Ontario soils. They used a bioassay with four soils from Manitoba, five from Ontario, and a quartz sand nutrient culture. Phytotoxic activity was measured as the dry weight of barley shoots produced 21 d after cyanazine applications of 0–3.00 $\mu g \cdot kg^{-1}$ on a soil dry-weight basis. Adsorption and desorption studies revealed that up to 85% of the applied herbicide was potentially available in the solution phase of Ontario soils, whereas only 20% to 50% was available in the solution phase in soils from Manitoba. The soil properties did not vary sufficiently to correlate herbicidal activity with soil characteristics, but it was noted that organic matter content was more strongly correlated with decreasing phytotoxic activity than was clay content.

Rahman and Matthews (1979) found that cyanazine phytotoxicity was significantly reduced by increasing organic matter content. This may be related to adsorption as Muir and Baker (1978) recovered less cyanazine from soil samples with high organic matter content. The U.S. EPA (1987), however, has reported that no linear correlation has been found between organic matter content and cyanazine adsorption.

Majka and Lavy (1977) studied the leaching of cyanazine under laboratory and field conditions and evaluated its adsorption, mobility, and degradation properties on two different soil types. The soils were a silty clay loam with an organic matter content of 2.9% in the 0–15 cm layer and a loamy fine sand with an organic matter content of 1.4% in the same layer. Field studies revealed that cyanazine applied to the soil surface did not move below 5 cm when the silty clay loam soil received 20 cm of water over a 54-d period. Soil incubation for 0, 5, 10, 15, and 20 weeks at temperatures of 5°C, 20°C, 35°C, and 50°C followed by an oat bioassay revealed that cyanazine was more rapidly degraded at the higher temperatures. At 5°C, cyanazine was usually decomposed by the tenth week, but at the higher temperatures, degradation was usually complete by the fifth week. Adsorption was greater on soil with higher clay and organic matter content (Freundlich adsorption coefficient [Kd] of 4.6), as compared to the soil with lower values for these parameters (K_d = 3.4).

Cyanazine has little tendency to leach through soil. Studies undertaken in tile-drained fields in Quebec (Yoo, Muir, and Baker 1981; Muir and Baker 1976, 1978) indicated that little of the herbicide reached the tile drains 1.3 m below the surface; overall losses by means of this route for cyanazine and its metabolite cyanazine amide were estimated to average < 0.01% of the cyanazine applied for the years 1973 to 1976. In a Regina heavy clay soil studied in a field experiment in Saskatchewan (Smith and Walker 1989), cyanazine did not leach below 10 cm during the 106-d growing season.

Helling et al. (1988) studied the mobility of cyanazine on two silt loam plots of low pH (5.1 –5.5) and organic matter content (2.2% in the 0- to 10-cm level) in Beltsville, Maryland. Cyanazine was applied at 2.24 $kg \cdot ha^{-1}$ to no-till corn plots in combination with atrazine and alachlor. Most of the herbicide residues remained in the upper 10 cm of soil over the duration of the experiment (218 d) (see below). The authors concluded that cyanazine is less mobile than either atrazine or alachlor, while rapid degradation occurring in the field may effectively reduce its apparent mobility.

The results of Johnson and Baker (1982, 1984) also indicated that cyanazine does not readily leach below the 15-cm soil layer; most of the herbicide was found in the top 7.5-cm layer and the highest concentrations were usually found in the 0- to 1-cm layer. Field sampling in these studies indicated that cyanazine did not build up during 3 years of successive application and that by late July or August virtually all of the cyanazine had dissipated or was present at levels below the detection limit (0.05 $\mu g \cdot g^{-1}$).

Persistence

Smith et al. (1978) found that in a watershed in Georgia with a sandy loam to sandy clay loam or loam soil, a 1.61-$kg \cdot ha^{-1}$ application of cyanazine had a half-life of approximately 2.9–4.7 d after a heavy rainfall. Other results of soil persistence studies carried out with cyanazine are presented in Table 4. Half-life estimates are generally 2 months or less. Cyanazine field treatments in Quebec and Ontario indicated that over 85% of the applied herbicide was lost from soils after 5 months (Smith 1985). The U.S. EPA (1988) lists the half-life of cyanazine during growing conditions in the summer as approximately 2 weeks. Jury, Focht, and Farmer (1987) used a

Table 4. Summary of Cyanazine Persistence Studies in Soil

Location/soil type (% organic matter; pH; moisture content)	Application rate (% active)	Soil depths measured	Residues (days after) treatment)	Results and comments	Reference
FIELD STUDIES:					
U.K. and France. 8 trial sites, various soil types	2 $kg \cdot ha^{-1}$	0-10 cm	-	Half-life values ranged from 1.3 to 5.4 weeks (mean 2.4). Time for 75% loss ranged from 1.9 to 8 weeks (mean 4.3).	Beynon, Bosio, and Elgar 1972
Huron County, Ontario. corn cultivation, Perth clay loam (Clay - 32% O.M. - 4.8% pH - 7.0)	3.3 $kg \cdot ha^{-1}$	0-6.35 cm	-	Half-life less than 2 weeks applied post-emergence, or about 1 month applied pre-emergence (interpolated from graphs).	Sirons, Frank, and Sawyer 1973
Lafayette, Indiana. silt loam soil (Sand - 9% Silt - 66% Clay - 25% O.M. - 3% pH - 4.8%)	2.24 and 4.48 $kg \cdot ha^{-1}$	0-7.6 cm	-	Greenhouse cucumber bioassays indicated no phytotoxicity remaining in soil after 90d.	Libik and Romanowski 1976
Johnson, Indiana. fine sand soil (Sand - 90% Clay - 6% O.M. - 0.6% pH - 6.3)	2.24 and 4.48 $kg \cdot ha^{-1}$	0-7.6 cm	-	As above, however, plotted data indicates compound slightly more persistent in this soil.	

Table 4. Continued

Location/soil type (% organic matter; pH; moisture content)	Application rate (% active)	Soil depths measured	Residues (days after) treatment)	Results and comments	Reference
Irvington, Nebraska. Monona silty clay loam (Sand - 12% Clay - 2.8% O.M. - 2.9% pH - 6.5)	9 $kg \cdot ha^{-1}$	0-40 cm	-	Surface-applied cyanazine did not leach below 5 cm depth after 20 cm of simulated rain over 54 d. Leaching column experiments indicated 20-cm penetration of residues under similar conditions.	Majka and Lavy 1977
Ste-Anne de Bellevue, Quebec, tile drained (1.36 m depth) sandy loam, (Sand - 84%) Silt - 9% Clay - 7% O.M. - 3% pH - 4.2) moisture - 15.4% (by weight.)	3.36 $kg \cdot ha^{-1}$ (1973) 1.79 $kg \cdot ha^{-1}$ (1974) 1.68 $kg \cdot ha^{-1}$ (1975)	0-20 cm and/or 0-40 cm	- less than 10% within 12 weeks	Field plots under corn cultivation. Half-life (d) estimates 10.8 ± 3.7 (1973), 24.1 ± 3.9 (1974), and 17.9 ± 3.7(1975).	Muir and Baker 1978
Ste-Anne de Bellevue, Quebec, tile drained (1.36 m depth) sandy loam, (Sand - 88.7% Clay - 4.6% O.M. - 3.0% pH - 4.3)	2.0 $kg \cdot ha^{-1}$	0-60 cm	9.7% remaining in 0-60 cm depth (100 d)	Half-life 6 d, based on first 15 d of data. Half-life during remaining period 43 d. Over 95% of residues within 0-20-cm soil horizon. Overall loss via tile drainage <0.01% of amount applied. Maximum mean monthly concentration in tile drainage 0.111 $\mu g \cdot L^{-1}$.	Yoo, Muir, and Baker 1981

cyanazine half-life of 13.5 d in their modelling experiments.

In Saskatchewan, Smith and Walker (1989) examined the rate of cyanazine loss from a Regina heavy clay under different laboratory-controlled moisture and temperature conditions. At the same time, the persistence of cyanazine was examined in the same soil in the field. In the laboratory, cyanazine at 2.0 $\mu g \cdot g^{-1}$ was added to the soil (70% clay, 25% silt, 5% sand, 4.2% organic carbon content) and incubated at different moisture conditions and temperatures. The breakdown of cyanazine followed first-order kinetics. The half-life increased with decreasing soil moisture content and temperature. The laboratory half-life at 20°C was 4.8 d at field capacity moisture (40%) and at moistures of 34% and 26%. At 20% moisture, the half-life was 7.1 d, increasing to > 300 d at 8%. At 34% moisture, the half-life was 2.6 d at 30°C, and only increased to 19 d at 5°C. In the field, the half-life of a 1.0-$kg \cdot ha^{-1}$ cyanazine application was approximately 30 d, with less than 10% of the initial treatment remaining at the end of the growing season 106 d after application.

Harvey (1987) studied herbicide dissipation from a Wisconsin soil with different herbicide use histories. Biodegradation was not enhanced in a sample from a Plano silt loam soil that had been treated for 5 consecutive years with 4.5 $kg \cdot ha^{-1}$ cyanazine. This soil sample contained 34% of a 4.0-$mg \cdot kg^{-1}$ test application after a 10-d incubation at 25°C. This dissipation of cyanazine was equivalent to that seen for atrazine incubated for 42 d.

The persistence of cyanazine has also been studied using carry-over experiments. Brewer and Slife (1979) conducted carry-over experiments at Urbana, Illinois, to examine the ability of cyanazine to injure soybeans that were planted as a rescue crop after an original crop of corn treated with cyanazine had been lost. Two silt loam soils (of 3.8% and 4.5% organic matter content and pH 6.1 and 6.2) were treated with preplant and preemergence applications of cyanazine at rates of 3.4 and 3.9 $kg \cdot ha^{-1}$. Soybeans were planted 7 to 23 d after the herbicide was applied to the initial corn crop, and soybean injury was evaluated. Yields were not significantly reduced when soybeans were planted 21 d after the initial cyanazine application.

Wilson (1988) found that cyanazine, incorporated at 1.1 $kg \cdot ha^{-1}$ to the 5- to 8-cm level as a pre-plant treatment for corn, injured field beans planted 30 d later in the same plots; there was a significant reduction in bean vigour, stand, and yield. The author concluded that low soil temperature, limited rainfall, coarse-textured soils, and high soil pH reduced cyanazine microbial degradation and herbicide adsorption. Rahman and Matthews (1979), in a greenhouse study, found that an initial application of 0.50 $\mu g \cdot g^{-1}$ cyanazine was still phytotoxic to oat plants after 37 days if the soil organic matter content was 15.5% or less.

Helling et al. (1988) conducted field experiments near Beltsville, Maryland, to determine whether no-till cultivation techniques would influence cyanazine persistence. Cyanazine was less persistent than atrazine and alachlor, and there was no carry-over 1 year later. The soil residues remaining 218 d after initial application of 2.24 $kg \cdot ha^{-1}$ were 3.2 $\mu g \cdot kg^{-1}$ in the 0- to 10-cm soil horizon, 1.9 $\mu g \cdot kg^{-1}$ in the 10- to 20-cm horizon, and only trace levels below 20 cm (detection limit 0.6 $\mu g \cdot kg^{-1}$). On the day of application, 79% of the applied cyanazine could be recovered from the plants. The authors stated that the half-life for cyanazine, based on the assumption of first-order degradation kinetics, for the first year of their study was 31 d, and for the second year, 11 d. The short half-life in the second year may be due to the high temperatures occurring at the time of application. The authors concluded that the cyanazine had virtually disappeared from all soil layers 40 d after application.

Beynon, Stoydin, and Wright (1972a) applied cyanazine at a rate of 2 $kg \cdot ha^{-1}$ to five different soil types cultivated with corn indoors. The soils were kept in 25-cm diameter flower pots and were watered daily. Residues were measured in the 0- to 7.5-cm soil layer 28 d after maize harvest and 168 d from treatment. For three loam soils, total residue levels (cyanazine and five of its metabolites) were quite similar and averaged 3380 $\mu g \cdot kg^{-1}$. In a peat soil with an organic matter content of 69% and a pH of 6.3, the total residue level was 5360 $\mu g \cdot g^{-1}$. In the 7.5- to 15-cm layer in all soils, the residue levels were 10% of those in the 0- to 75-cm layer. (The large difference in residue levels between this study and the one by Helling et al. [1988] may be due to the discrepancies between laboratory and field studies. Hance [1984, p. 57] mentions that laboratory experiments do not always give good guidance as to what will occur in the field.) Cyanazine levels in the corn plants were 0.1 $\mu g \cdot g^{-1}$ or less 19 d after soil treatment, and total residues were 0.1 $\mu g \cdot g^{-1}$ or less in plants sampled 36 d after treatment. Residues of cyanazine were not detectable in corn cobs at a detection limit of

0.01 $\mu g \cdot g^{-1}$, and were only just detectable in one stem sample at 0.01 $\mu g \cdot g^{-1}$. Breakdown of cyanazine was most rapid in clay loam and sandy loam soil and slower in peat. The authors also reported that many "samples of maize from outdoor field experiments with cyanazine have been analysed and the results . . . indicate the absence of residues of cyanazine and its breakdown products in outdoor crops" (Beynon, Stoydin, and Wright 1972a, p. 303).

Beynon, Bosio, and Elgar (1972) also conducted a field study to analyze crops and soils for cyanazine and its degradation products. They found that the half-life of cyanazine in the 0- to 10-cm soil layer of six different soil types was 1.3–5 weeks, with a mean of 2.4 weeks. The herbicide (applied at 2 $kg \cdot ha^{-1}$) was not incorporated into the soil, and on most plots there was no plant cover. The soils were a sandy clay loam, sandy, silty, clay and peat loams, and a clay. After 16 weeks, residues of cyanazine and its metabolites were detected at 0.07 $\mu g \cdot g^{-1}$ or less. At 16–33 weeks after application, there were no detectable residues of cyanazine below the 10-cm depth. Repeated annual applications of cyanazine did not lead to a detectable buildup of residues in soil, and cyanazine could not be found in a wide range of crops harvested from the treated soil (detection limits were 0.01 $\mu g \cdot g^{-1}$). The authors therefore concluded that cyanazine and its metabolites degrade readily in these field soils, and residues will disappear before subsequent growing seasons.

Values for the half-life of cyanazine (11–24 d during the summer months) were reported by Muir and Baker (1978) in Quebec fields. The degradation followed a first-order kinetic rate equation. The U.S. EPA (1987) also summarized information on the half-life of cyanazine: ^{14}C-cyanazine applied at rates of 5–10 $\mu g \cdot g^{-1}$ to soil had a half-life of 2–4 weeks in an air-dried sandy clay loam soil, 7–10 weeks in a sandy loam soil, 10–14 weeks in a clay soil, and 9 weeks in a fresh sandy clay soil (see Table 5).

Water and Sediment

Data on the aquatic fate of cyanazine are sparse. The U.S. EPA (1988) has indicated that cyanazine persistence in water is not known and that the aquatic half-life has not yet been determined. Volatilization to the atmosphere is not a major fate process for cyanazine (Weed Science Society of America 1983; Smith, Muir, and Grover 1982), but cyanazine has been found in rainwater (Richards et al. 1987).

The fate of cyanazine in a model aquatic ecosystem was investigated by Yu, Booth, and Larsen (1975). ^{14}C-labelled cyanazine was introduced at a dose equal to 0.78 $kg \cdot ha^{-1}$ to the base of sorghum plants. After 35 d, 3.21 $\mu g \cdot L^{-1}$ cyanazine was measured in the water of the microcosm. The radioactivity in the water in the model was found to consist of 18% cyanazine, 60% N-deethylcyanazine (10.75 $\mu g \cdot L^{-1}$), 0.8% cyanazine amide (0.14 $\mu g \cdot L^{-1}$), 0.3% N-deethylcyanazine amide (0.06 $\mu g \cdot L^{-1}$), 1.2% unknown polar metabolites, and 19% ether-unextractable metabolites. Thus the half-life of cyanazine in this model ecosystem was less than 35 d. Degradation of the triazine ring to CO_2 proceeded slowly in the water as indicated by persistence of the radioactivity.

Using the same microcosm, Metcalf and Sanborn (1975) reported that the behaviour of cyanazine in the model ecosystem would indicate that it is susceptible to degradation; only the water plant *Elodea* contained cyanazine residues, and there were no residues of cyanazine or its degradation products detected in the fish *Gambusia affinis* or the snail *Physa*. The authors concluded that the continued use of cyanazine should not result in its accumulation in aquatic food chains.

Muir (1990) cited a laboratory study (Roberts 1974) in which cyanazine was added to an aquatic microcosm consisting of pond sediment, water, and plants. The initial cyanazine concentration in the water was 60 $\mu g \cdot L^{-1}$, and the temperature of the system ranged from 10°C to 20°C. The half-life of cyanazine in water was 14 d, but the herbicide was degraded more slowly in sediment with a half-life greater than 28 d. The major degradation product was a hydroxy-carboxy acid derivative. Estimates for the time of 90% disappearance from water and sediment were approximately 12 weeks and greater than 12 weeks, respectively.

RATIONALE

Raw Water for Drinking Water Supply

Guideline

During the development of water quality guidelines for public drinking water supplies, Health and Welfare Canada (1989) proposed an interim maximum acceptable concentration (IMAC) for cyanazine in drinking water of 10 $\mu g \cdot L^{-1}$. This level has been cited by the Ontario Ministry of the Environment (OMOE 1987a, 1987b) and by the Ontario Ministry of Agriculture and Food (Ripley, Clegg, and Frank

Table 5. Summary of Cyanazine Degradation in Soil/Sediment and Water

Pathway	In soil/sediment	In water
Photolysis	- field loss minimal (1)	- no data
Oxidation	- no data	- no data
Aerobic metabolism	- dominant degradation pathway (1)(2)(3)(4)(5)(6) - major metabolites: cyanazine amide cyanazine acid deisopropylated atrazine (2)	- dominant degradation pathway - follows soil degradation pathway - slow microbial degradation in water (7)(8) - major metabolites: N-deethylcyanazine cyanazine amide N-deethylcyanazine amide (9)
Anaerobic metabolism	- no data	- no data
Volatilization	- minimal loss(1)	- nonvolatile (7)(8)
Mobility	- not readily leached (10)(11)(12)(13)(14)(15)(16)(17) - Low concentrations in runoff (16)(17)(18)	
Adsorption/desorption	- depends on clay and organic matter content Kd = 3.4-4.6(10)	
Persistence	$t_{½}$ = 11.24 d(13) 2-14 weeks depending on soil(19) 1-5 weeks(4) 2-4 weeks(2) 2 weeks(1)	$t_{½}$ = <35 d(9) 14 d(20)

(1) Weed Science Society of America 1983.
(2) Sirons, Frank and Sawyer 1973.
(3) Worthing and Walker 1987.
(4) Beynon, Bosio, and Elgar 1972.
(5) Beynon, Stoydin, and Wright 1972a.
(6) Beynon, Stoydin, and Wright 1972b.
(7) Smith, Muir, and Grover 1982.
(8) Muir 1990.
(9) Yu, Booth, and Larsen 1975.
(10) Majka and Lavy 1977.
(11) Yoo, Muir, and Baker 1981.
(12) Muir and Baker 1976.
(13) Muir and Baker 1978.
(14) Helling et al. 1988.
(15) Isensee et al. 1988.
(16) Johnson and Baker 1982.
(17) Johnson and Baker 1984.
(18) Leonard Langdale, and Fleming 1979.
(19) U. S. EPA 1987.
(20) Roberts 1974.

1986). The IMAC was based on negligible daily intake (NDI) data factored for the lifetime intake of a 70-kg human. A no-observed-adverse-effect level (NOAEL) of 1.25 $mg \cdot kg^{-1}$b.w.$\cdot d^{-1}$ from a 13-week rat study (Health and Welfare Canada unpub. data) was chosen to calculate (after a division by an uncertainty factor of 1000) an NDI of 0.0013 $mg \cdot kg^{-1}$b.w.$\cdot d^{-1}$. This was based on reduced kidney weight in males and increased liver weight in females as the toxicity endpoints being observed at higher dosages. The U.S. EPA (1987) used the short-term NOAEL of 1.0 $mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$ for rabbit teratogenic effects to calculate 1-day and 10-day health advisories for a 10-kg child of 100 $\mu g \cdot L^{-1}$. In this study, 7- to 11-month-old rabbits were orally dosed with technical grade cyanazine in gelatin at 0, 1, 2, or 4 $mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$ on gestation days 6 through 18 (U.S. EPA 1987). At 2 and 4 $mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$, the maternal toxic effects included anorexia, weight loss, death, and abortion. Teratogenic effects in the litters were observed at these dosages. The maternal and developmental toxicity NOAELs were 1.0 $mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$. For a lifetime of consumption, the U.S. EPA (1987) calculated a lifetime health advisory concentration of 9.0 $\mu g \cdot L^{-1}$. This was based on the NOAEL from a 2-year dog study (1.25 $mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$). During this latter study, 4- to 6-month-old beagle dogs were dosed with technical cyanazine (0.625, 1.25, or 5 $mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$) in gelatin for 2 years. The animals frequently vomited within 1 hour of receiving the high dose, and this effect was associated with a reduction of growth rate and serum protein levels (U.S. EPA 1987). Thus the NOAEL appeared to be 1.25 $mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$.

No cases of human poisoning by cyanazine have been reported (National Academy of Sciences 1977). In a review of cyanazine toxicity, no information was reported on the health effects of cyanazine in humans (U.S. EPA 1987). Cyanazine has been reregistered, however, as a "restricted use" chemical by the U.S. EPA (1986, 1988) because of its presence in ground water and its potential for inducing teratogenic effects and developmental toxicity in at least two animal species, the rabbit and the rat (see U.S. EPA 1987).

Concentrations in Drinking Water

The Ontario Ministry of the Environment carried out extensive surveys of municipal waterworks and private wells in 1985 and 1986 (OMOE 1987a, 1987b). Eight municipal waterworks were investigated in 1985, with 121 samples of raw water and 111 samples of treated water being analyzed. Only one positive result was found: a raw water sample from the municipal waterworks at Dresden on the Sydenham River in southwestern Ontario had a cyanazine concentration of 0.3 $\mu g \cdot L^{-1}$. No cyanazine was detected in the treated water samples. Of the 351 private wells sampled in 1985, with a total of 1881 samples analyzed, cyanazine was detected in 17 wells, with a maximum reported concentration of 4.0 $\mu g \cdot L^{-1}$. Most of the wells testing positive for cyanazine (12 of 17) were located in southwestern Ontario. The authors emphasized, however, that the 351 wells sampled were not selected at random, but were chosen because of their susceptibility to pesticide contamination—they were shallow wells in sandy soils in agricultural areas where contamination had been found previously. The authors concluded that the probable source of much of the contamination was due to poorly sited and constructed wells that were subjected to overland runoff and pesticide spills.

In the 1986 survey, 37 domestic wells and 5 municipal ground-water supply wells in areas of intense corn and soybean production in southern Ontario were sampled weekly. No cyanazine was detected in the ground-water samples (detection limit 0.1 $\mu g \cdot L^{-1}$). Surface-water supplies were also sampled. In 422 raw surface-water samples collected at 25 different municipal waterworks, cyanazine was detected in 34 samples from 13 waterworks. Reported levels ranged from < 0.08 $\mu g \cdot L^{-1}$ (trace) to 6.8 $\mu g \cdot L^{-1}$, with the highest value being found at Dresden. Of the 150 treated water samples from 18 waterworks, cyanazine was found in 21 samples from 6 of the treatment plants. The levels detected ranged from < 0.13 to 8.8 $\mu g \cdot L^{-1}$, with the maximum value occurring at Dresden (OMOE 1987b). Peak pesticide concentrations in raw surface waters were usually found in June, July, and August.

The Quebec Environment Ministry sampled drinking water supplies in 18 Quebec municipalities (representing 50% of the population served by surface-water sources) during February and July 1986 (Quebec survey 1987). Raw and treated water samples were analyzed for a variety of contaminants. The sampling programs detected only three pesticides: atrazine, simazine, and cyanazine. The levels found for cyanazine were below Health and Welfare Canada's standard of 10 $\mu g \cdot L^{-1}$ (Health and Welfare Canada 1989), but actual concentrations and detection limits were not given.

According to Health and Welfare Canada (unpub. data) cyanazine has been detected in 9 of 1128 samples (0.80%) of municipal and private

water supplies surveyed in Quebec (1986), Ontario (1979–1986), and Alberta (1978–1986). Detection limits ranged from 0.025 to 1.0 $\mu g \cdot L^{-1}$, and reported cyanazine concentrations ranged from < 0.1 $\mu g \cdot L^{-1}$ in Quebec to 4.0 $\mu g \cdot L^{-1}$ in Ontario. Because this is the same maximum concentration reported by the OMOE (1987a), these reports are likely based on the same data.

Removal by Water Treatment Operations

Wnuk et al. (1987) and Baker (1985) concluded that conventional water treatment systems are not completely effective at removing or eliminating triazine herbicide concentrations, including cyanazine. Baker (1985) found cyanazine in treated tap water in Ohio in concentrations similar to the concentration in river water following runoff events. Miltner et al. (1988) found that at three full-scale water treatment plants, the conventional processes of clarification, softening, and chlorination were ineffective in removing cyanazine from water. The OMOE survey (OMOE 1987b) found cyanazine in raw and treated water at municipal waterworks.

Conversely, the U.S. EPA (1987) reported that granular activated carbon will remove cyanazine from drinking water. Further, the OMOE (1987a) reported that powdered activated carbon (PAC), when present in doses well above those used for taste and odour control, should reduce the concentration of herbicides in drinking water. The OMOE therefore recommended increasing the PAC dose to 40–50 $\mu g \cdot L^{-1}$ before, during, and immediately following rainfall events to reduce the herbicide level in treated water (OMOE 1987b).

Freshwater Aquatic Life

Bioaccumulation

Cyanazine does not appear to accumulate in the aquatic environment. In the aquatic microcosm studies of Yu, Booth, and Larsen (1975) mentioned above, cyanazine and its metabolites did not biomagnify in the food web. After 35 days in the microcosm (the initial concentration was not measured), the concentrations of cyanazine and its metabolites in the exposed organisms were as follows: algae (*Oedogonium cardiacum*), 1.3 $\mu g \cdot g^{-1}$; crab (*Uca minax*), 0.52 $\mu g \cdot g^{-1}$; *Daphnia magna*, 0.04 $\mu g \cdot g^{-1}$; *Elodea canadensis*, 0.65 $\mu g \cdot g^{-1}$; mosquito fish (*Gambusia affinis*), 0.05 $\mu g \cdot g^{-1}$; mosquito larvae, 0.1 $\mu g \cdot g^{-1}$; and snail, 0.11 $\mu g \cdot g^{-1}$. These results indicated that cyanazine was not being concentrated in the higher trophic levels. Roberts et al. (1979) found no cyanazine residues in whole fish homogenates of brown bullheads (*Ictalurus nebulosus*), gizzard shad (*Dorosoma cepedianum*), and black crappie (*Poxomis nigromaculatis*) collected in the Hillman Creek watershed of Ontario in 1974. In this area, however, only 2 of 360 water samples collected had detectable levels of cyanazine (i.e., > 0.02 $\mu g \cdot L^{-1}$). The rapid elimination of cyanazine by exposed fish was demonstrated by Leung, Bulkley, and Richard (1981); cyanazine was detected in the Des Moines River and Saylorville Reservoir at a mean concentration of 0.09 $\mu g \cdot L^{-1}$, but no cyanazine residues were detected in whole fish samples of any of the seven local warmwater fish species (detection limit approximately 10 $\mu g \cdot kg^{-1}$).

Sanborn (1974) studied cyanazine bioaccumulation in a terrestrial/aquatic microcosm. The model simulated a farm pond surrounded by a watershed draining land that had been treated with approximately 1.12 $kg \cdot ha^{-1}$ of radiolabelled Bladex^{R}. The monocotyledon *Elodea* accumulated 0.621 $\mu g \cdot g^{-1}$ cyanazine, while a crab (*Uca manelensis*) accumulated 0.172 $\mu g \cdot g^{-1}$ of N-desethylated cyanazine after 33 d. None of the other test organisms (the green filamentous alga *Oedogonium cardiacum*, *Daphnia magna*, the mosquito fish *Gambusia affinis*, mosquito larvae, and snails *Physa* sp.) had residues of cyanazine or its identifiable metabolites. All organisms had extractable radioactivity, however, which ranged from about 0.02 $\mu g \cdot g^{-1}$ for *Daphnia* to 0.629 $\mu g \cdot g^{-1}$ for *Elodea*. The level of unextractable radioactivity averaged 48%, indicating that the cyanazine was substantially degraded in the ecosystem. At the end of the experiment, the concentration of cyanazine and N-desethylated cyanazine in the water was calculated to be 3.2 $\mu g \cdot L^{-1}$ and 10.7 $\mu g \cdot L^{-1}$, respectively. This would amount to bioaccumulation factors of 193.5 for cyanazine in the aquatic plant and 16.1 for N-desethylated cyanazine in the crab. Other information on the bioaccumulative potential of cyanazine is limited. The reported log K_{ow} value for cyanazine (Table 1) would not indicate a great potential for bioaccumulation. Kenaga (1980) predicts, using the aqueous solubility and organic carbon sorption coefficient, bioconcentration factors of 10–34 for cyanazine. This range supports the limited data available in the literature.

Toxicity to Aquatic Organisms

Discussions of the aquatic toxicity of cyanazine usually take into account its phytotoxic mechanism through the inhibition of photosynthesis. Due to this primary mode of action, much of the material in the literature on the toxic effects of

cyanazine deals with its effects on aquatic macrophytes and algae.

Phytoplankton

Table 6 summarizes information on the acute toxicity of cyanazine to aquatic organisms. Algae appear to be the most sensitive aquatic organisms tested. Foy and Hiranpradit (1977) found that cyanazine levels of 0.052 $mg \cdot L^{-1}$–0.208 $mg \cdot L^{-1}$ stimulated *Chlamydomonas reinhardtii* chlorophyll production (up to 139%) above the control value, while 0.416 $mg \cdot L^{-1}$ and 0.832 $mg \cdot L^{-1}$ reduced chlorophyll content 40.8% and 80.3%, respectively. *Chlorella* sp. chlorophyll production was reduced 35.8% when the culture was treated with 0.208 $mg \cdot L^{-1}$ and 80.2% when it was treated with 0.416 $mg \cdot L^{-1}$. The authors noted problems with their growth reduction analyses, and chose chlorophyll content as the only useful measure of cyanazine toxicity.

Aly, Shehata, and Farag (1984) carried out a toxicity bioassay using a continuous culture of the freshwater green alga *Scenedesmus quadricauda*, which was subjected to increasing dosages of cyanazine for periods of 17–22 d. Growth (as determined by chlorophyll-a content) was inhibited for 14 d at herbicide concentrations of 0.01 and 0.02 $mg \cdot L^{-1}$, after which recovery was noted. After a treatment of 0.04 $mg \cdot L^{-1}$, growth was suppressed for the duration of the experiment (20 d). Final chlorophyll content in this latter culture was about 90% of control after 20 d.

Invertebrates and Fish

Cyanazine is moderately toxic to freshwater fish and aquatic invertebrates (U.S. EPA 1988) (see Table 6). The lowest reported 96-h LC_{50} for a fish species is 4.8 $mg \cdot L^{-1}$ for *Labeo rohita*, an Indian freshwater fish (Dad and Tripathi 1980). Midge larvae (*Chironomus tentans*) and freshwater scud (*Gammarus fasciatus*) have 96-h LC_{50} values of 6.6 and 2.0 $mg \cdot L^{-1}$, respectively. Misra and Saxena (1985) conclude that cyanazine is more toxic to fish than simazine, but only provide their LC_{50} estimates in days. For the Indian freshwater fish *Nemoria esthamus*, a static LC_{50} occurred after 70 d with a cyanazine concentration of 10 $mg \cdot L^{-1}$, and after 87 d with a concentration of 0.10 $mg \cdot L^{-1}$.

Guideline

Information on the aquatic toxicity, fate, and persistence of cyanazine is limited. As mentioned above, cyanazine is moderately toxic to freshwater fish. Reported concentrations of the compound in surface and subsurface drainage resulting from agricultural applications are low. The available information indicates the half-life of the compound in water would be expected to be less than a month, but persistence of residues in sediments is unknown (U.S. EPA 1988). No evidence suggesting that this herbicide bioaccumulates to high levels has been found. Exposure by means of waterborne concentrations in agricultural watersheds would generally be of short duration and associated with the period following soil application. However, chronic exposure through contaminated sediment cannot be discounted (Muir 1990).

Several studies have addressed acute lethality to fish and invertebrates. Data are limited, however, on aquatic plants and on sublethal effects. It appears that the green alga *Chlorella* sp. is the most sensitive aquatic organism. In a static test, a cyanazine concentration of 0.208 $mg \cdot L^{-1}$ caused a 35% decrease in cell chlorophyll content (Foy and Hiranpradit 1977). Because data are limited regarding the aquatic fate of cyanazine, a safety factor of 0.01 is applied to this lowest-observed-effect level (LOEL) concentration (CCREM 1987). Thus, a proposed water quality guideline for cyanazine for the protection of all freshwater aquatic life would be 2 $\mu g \cdot L^{-1}$. The lowest 96-h LC_{50} listed in Table 6 is 2.0 $mg \cdot L^{-1}$ for the freshwater amphipod *Gammarus fasciatus* (Johnson and Finley 1980). The recommended guideline for cyanazine would, therefore, also protect these sensitive invertebrates, as well as the tested fish species. However, because of the limited information available on the environmental fate of cyanazine in aquatic systems, the lack of chronic toxicity information, and the fragmentary nature of the phytotoxicity data, the aquatic life guideline is given an interim status.

Agricultural Uses

Livestock Watering

Toxicity to Livestock and Related Biota

Acute and chronic toxicity values for cyanazine in mammals and birds are summarized in Table 7. The available data indicate that cyanazine exhibits moderate toxicity through oral and dermal routes of exposure.

Acute and Chronic Toxicity, Carcinogenicity, and Teratogenicity—The U.S. EPA (1988) stated that results from oncogenicity studies with cyanazine are inconclusive and that there are no data from mutagenicity and immunotoxicity analyses. It was noted in an unpublished manufacturer's report submitted to the U.S. EPA (U.S. EPA 1987) that cyanazine exhibited no carcinogenic poten-

Table 6. Acute Toxicity of Cyanazine to Aquatic Organisms

Species	Test conditions	Temp. (°C)	pH	Hardness (mg $CaCO_3 \cdot L^{-1}$)	Formulation (% active)	LC_{50}/EC_{50}	Reference
Fish (freshwater) (*Labeo rohita*)	static, unmeasured	24.5–25.2	8.3	230	concentrations reported as active ingredient	LC_{50} 24-h = 19.5 mg·L^{-1} 48-h = 8.6 mg·L^{-1} 96-h = 4.8 mg·L^{-1}	Dad and Tripathi 1980
Fish (freshwater) (*Mystus vittatus*)	*	*	*	*	*	LC_{50} 24-h = 62.6 mg·L^{-1} 48-h = 45.7 mg·L^{-1} 96-h = 30.8 mg·L^{-1}	
Fish (freshwater) (*Cirrhinus mrigala*)	–	–	–	–	–	96-h LC_{50} = 6.3 mg·L^{-1}	Rao and Dad 1979
Fish (freshwater) (*Soratherodon mossambicus*)	–	–	–	–	–	96-h LC_{50} = 11.3 mg·L^{-1}	
Fish (freshwater) harlequin fish (*Rasbora heteromorpha*)	–	–	–	–	–	48-h LC_{50} = 10 mg·L^{-1}	Worthing and Walker 1987
Fish (freshwater) sheepshead minnow (*Cyprinodon variegatus*)	–	–	–	–	–	48-h LC_{50} = 18 mg·L^{-1}	
Fish (freshwater) rainbow trout (*Salmo gairdneri*)	static	13	7.1	44	80% w.p.*	96-h LC_{50} = 9 mg·L^{-1} (range 5.6–14.6)	Mayer and Ellersieck 1986
Fish (freshwater) fathead minnow (*Pimephales promelas*)	static	18	7.1–7.4	44–272	–	96-h LC_{50} range 16.3–21.3 mg·L^{-1}	Johnson and Finley 1980

* wettable powder

Table 6. Continued

Species	Test conditions	Temp. (°C)	pH	Hardness (mg $CaCO_3 \cdot L^{-1}$)	Formulation (% active)	LC_{50}/EC_{50}	Reference
Fish (freshwater) channel catfish (*Ictalurus punctatus*)	static	18	7.1	44	-	96-h LC_{50} range 10.4 - 17.4 $mg \cdot L^{-1}$	Mayer and Ellersieck 1986
Fish (freshwater) bluegill sunfish (*Lepomis macrochirus*)	static static	18 18	7.1 7.4	44 272	80% w.p.	96-h LC_{50} = 20.3 $mg \cdot L^{-1}$ 96-h LC_{50} = 18-21 $mg \cdot L^{-1}$	Mayer and Ellersieck 1986
Invertebrate (freshwater) midge larva (*Chironomus tentans*)	static, unmeasured	24.5-25.2°C	8.3	230	concentrations reported as active ingredient	48-h LC_{50} = 6.6 $mg \cdot L^{-1}$	Dad and Tripathi 1980
Cladocera (*Daphnia magna*)	static, unmeasured immobilization monitored	20	6.8-7.8	32-76		48-h EC_{50} = 84 $mg \cdot L^{-1}$ (geometric mean for 6 different ages; no strong correlation with age).	Nebeker et al. 1986
Amphipod shrimp (freshwater) (*Gammarus fasciatus*)	static	15	7.4	272	100% (Technical Product)	96-h LC_{50} = 2.0 $mg \cdot L^{-1}$	Johnson and Finley 1980
Green algae (*Chlamydomonas reinhardtii*)	static, unmeasured	-	-	-	-	At 0.052, 0.104, and 0.208 $mg \cdot L^{-1}$, stimulatory effect on chlorophyll in comparison to control (+123.4%, +138.9 % and +35.2%, respectively). At 0.416 $mg \cdot L^{-1}$, inhibitory effect (-40.8%) on chlorophyll, at 0.832 $mg \cdot L^{-1}$ inhibition of 80.3%.	Foy and Hiranpradit 1977

Table 6. Continued

Species	Test conditions	Temp. (°C)	pH	Hardness (mg $CaCO_3 \cdot L^{-1}$)	Formulation (% active)	LC_{50}/EC_{50}	Reference
Green algae (*Chlorella* sp.)	static, unmeasured	-	-	-	-	At 0.052 and 0.104 $mg \cdot L^{-1}$ stimulatory effect on chlorophyll in comparison to control (+71.6% and +77.8% increase, respectively) At 0.208 $mg \cdot L^{-1}$ inhibitory effect (i.e., 35.8% decrease in chlorophyll), at 0.416 $mg \cdot L^{-1}$ 80.2% decrease.	Foy and Hiranpradit 1977

Table 7. Acute and Chronic Toxicity of Cyanazine to Mammalian and Avian Species

Species	Route	Parameter (units)	Toxicity values
Acute			
Rat	oral	LD_{50} ($mg \cdot kg^{-1}$ b.w.)	149–380
Mouse	oral	LD_{50} ($mg \cdot kg^{-1}$ b.w.)	380
Rat	dermal	LD_{50} ($mg \cdot kg^{-1}$ b.w.)	>1000
Rabbit	dermal	LD_{50} ($mg \cdot kg^{-1}$ b.w.)	>2000
Quail	oral	LD_{50} ($mg \cdot kg^{-1}$ b.w.)	400
Mallard duck	oral	LD_{50} ($mg \cdot kg^{-1}$ b.w.)	>2000
Rabbit	oral	LD_{50} ($mg \cdot kg^{-1}$ b.w.)	141
Domestic fowl	oral	LD_{50} ($mg \cdot kg^{-1}$ b.w.)	750
Rat	inhalation	LC_{50} ($mg \cdot kg^{-1}$ b.w.)	>2.28
Chronic			
Rat	oral	3-generation reproduction	1.35 $mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$
Dog	oral	2-year NOAEL	1.25 $mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$
Mice	oral	2-year NOAEL	7.5 $mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$

Sources: U.S. EPA 1987 1988; Worthing and Walker 1987; Weed Science Society of America 1983; Walker et al. 1974.

tial in a 2-year mouse study. The herbicide produced no tumours at a dietary level of 150 $mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$, although the NOAEL for systemic toxicity was 7.5 $mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$. Cyanazine was not mutagenic in in vivo tests with *Drosophila melanogaster* or in the Ames mutagen assay (Health and Welfare Canada unpub. data, test concentrations not reported).

Cyanazine is a potential but weak teratogen (U.S. EPA 1986). From teratology studies, it has been shown that the no-observed-effect level (NOEL) for Fisher rat ophthalmia was 10 $mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$, and may be below 1 $mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$ for liver-induced hernia (abnormalities of the diaphragm associated with liver protrusion) (U.S. EPA 1988; Wnuk et al. 1987). For rat growth effects, the NOEL was 3 $mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$, and for rabbit maternal and fetal toxicity, 1 $mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$.

Results of cyanazine exposure tests can be found in the cyanazine health advisory published by the U.S. EPA (1987). During short-term exposure tests, a single oral dose of a 75% wettable powder formulation of cyanazine fed to 5-month-old rats at concentrations of 1, 5, or 25 $mg \cdot kg^{-1}$ produced a maximum NOAEL of 1 $mg \cdot kg^{-1}$. Serum protein and potassium concentrations increased with the high dose, and serum osmolality increased at 5 $mg \cdot kg^{-1}$. A 4-week oral toxicity study with rats receiving diets containing 0.05, 0.5, or 5 $mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$ caused a decrease in body weight and food intake with a lowest-observed-adverse-effect level (LOAEL) of 0.05 $mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$. In a 13-week study with cyanazine given orally to 5- to 7-month-old beagle dogs at concentrations of 1.5, 5, or 15 $mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$, the herbicide caused emesis; the NOAEL was 5 $mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$. In rats, the 13-week NOAEL ranged from 0.05 $mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$ for increased liver weight in females to 1.25 $mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$ for reduced kidney weight in males. Exposures of 2 years with dogs and mice produced NOAELs of 1.25 and 7.5 $mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$, respectively. In the dogs, doses of 5 $mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$ caused emesis and led to reduced growth rate and serum protein. In the mice, effects observed at 37.5 $mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$ included increased female mortality and increased relative brain weight and liver weight.

A three-generation reproduction study with rats fed cyanazine at levels of 0.15, 0.45, 1.35, and 4.05 $mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$ did not reveal a significant effect on reproductive parameters of rabbits, although maternal and fetal development toxicity NOAELs were approximately 1 $mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$. For pregnant rats fed 5, 25, or 75 $mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$ cyanazine on days 6 through 15 of gestation, the maternal and developmental toxicity NOAELs were below 5 $mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$ (lowest dose tested), while the teratogenic NOAEL was 5 $mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$. Maternal body weight reductions and decreased food intake were observed at all dose levels, and alterations in skeletal ossification sites in the offspring were reported for all treated groups. However, no maternal or developmental toxicity was observed in Sprague-Dawley rats exposed to dose levels up to 30 $mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$ of cyanazine.

Cyanazine has a slight potential for dermal toxicity (see Table 7). The herbicide caused mild eye irritation in rabbits at 100 mg and slight skin irritation at 200 mg. A skin sensitization test in guinea pigs was negative (U.S. EPA 1987). No further details were provided.

Cyanazine is rapidly absorbed from the alimentary tract of treated animals. It is metabolized in the rat mainly through a primary N-deethylation step followed by conjugation with glutathione in the liver to later yield mercapturic acids in the urine (Crayford and Hutson 1972). Crayford and Hutson (1972) stated that the LD_{50} values for the metabolites of cyanazine were greater than 1000 $mg \cdot kg^{-1}$ in the rat. Walker et al. (1974) also demonstrated through acute and long-term toxicity studies that the major metabolites of cyanazine [2-(1-carboxy^{-1}-methyl-ethylamino)-4-ethylamino-6-hydroxy^{-1}, 3, 5-triazine (DW 4385 II), and 2-amino-4-(1-carboxy^{-1}-methylethylamino)-6-hydroxy^{-1}, 3, 5-triazine(DW 4394 (III)] were less toxic to rats than the parent compound. The metabolism and release of cyanazine occurs quite readily in mammals. The U.S. EPA (1987) reported that measurements of urinary, fecal, and biliary excretion indicated that 80% to 88% of ^{14}C-labelled cyanazine was eliminated within 4 d from rats and dogs and within 21 d from cows (after initial doses of 1–4 $mg \cdot kg^{-1}$ in the rat, 0.8 mg·animal in the dogs, and 5 $\mu g \cdot g^{-1}$ in the total ration of the cow). However, it has been reported that cyanazine should be kept from domestic animals, particularly cattle, as ingestion "of this product, spray solutions, or water contaminated with product can result in serious illness or possible death of bovines" (Farm chemicals handbook 1989).

No bioconcentration of cyanazine was observed in 21-day feeding trials with cows as concentrations in the brain, liver, kidney, muscle, and fat were below the amount of cyanazine in the feed. When 0.2 $\mu g \cdot g^{-1}$ cyanazine was fed to the cows for 21 days, the detectable cyanazine residues were less than 0.05 $\mu g \cdot g^{-1}$ in these tissues (U.S. EPA 1987). In cows fed 5 $\mu g \cdot g^{-1}$ cyan-

azine for 21 days, the concentration in milk was reported to be 0.022 $\mu g \cdot g^{-1}$.

Guideline

Because no chronic toxicity data for livestock consuming cyanazine in their drinking water have been found, and because cattle appear to be susceptible to cyanazine toxicity, the development of a guideline for livestock drinking water should follow the CCREM (1987) procedure of implementing the guideline for human drinking water for livestock watering in the absence of more reliable information. Therefore, the recommended limit for cyanazine in livestock water is 10 $\mu g \cdot L^{-1}$.

Irrigation

No information was found on the presence of cyanazine in irrigation waters and its phytotoxic effects on nontarget plants or on soil-borne organisms.

Guideline

The U.S. EPA's office of Pesticide Programs established residue tolerances for cyanazine ranging from 0.05 to 0.10 $mg \cdot kg^{-1}$ in or on raw agricultural commodities (U.S. EPA 1987). Health and Welfare Canada (1986) established a residue tolerance limit for residues of cyanazine in corn of 0.1 $mg \cdot kg^{-1}$. Earlier, the U.S. EPA (1977) suggested that because of the specific mode of action of the triazine herbicides (inhibition of photosynthesis) and their phytotoxicity, they should have stringent limitations placed on their presence in irrigation water. They suggested a limit of 10 $\mu g \cdot L^{-1}$ for triazine herbicides in irrigation water. The OMOE (1984) reported that triazine herbicides have been observed to injure seedling crops at a concentration of 0.5 $\mu g \cdot L^{-1}$. They therefore recommended that irrigation water should have residues of these herbicides below this limit to avoid crop damage. In the absence of other information, this suggested limit of 0.5 $\mu g \cdot L^{-1}$ (OMOE 1984) has therefore been adopted as a Canadian water quality interim guideline for cyanazine in irrigation waters.

Recreational Water Quality and Aesthetics

Guideline

There was insufficient information to develop a recommended limit for the concentration of cyanazine in recreational waters. No evidence was found in the literature which would suggest that the presence of this herbicide in water would impair aesthetic or recreational water uses.

Industrial Water Supplies

Guideline

There is no recommended guideline for cyanazine in industrial water supplies.

SUMMARY

Following an evaluation of the published information on the triazine herbicide, Canadian water quality guidelines were derived (Table 8).

Table 8. Recommended Water Quality Guidelines for Cyanazine

Uses	Guidelines
Raw water for drinking water supply	10 $\mu g \cdot L^{-1}$ (IMAC) *
Fresh water aquatic life	2 $\mu g \cdot L^{-1}$ (interim)
Agricultural uses	
Livestock watering	10 $\mu g \cdot L^{-1}$ (interim)
Irrigation	0.5 $\mu g \cdot L^{-1}$ (interim)
Recreational water quality and aesthetics	No recommended guideline
Industrial water supplies	No recommended guideline

* Existing interim drinking water guideline (Health and Welfare Canada 1987)

ACKNOWLEDGMENTS

The authors gratefully acknowledge the members of the Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME) Task Force on Water Quality Guidelines for reviewing this document. The critical reviews of M.C. Taylor, P.-Y. Caux, and Sharron Forest of the Water Quality Branch, V. Zitko of Fisheries and Oceans Canada, W.R. Ernst, M.T. Wan, M. Constable, and D. Waite of Environmental Protection, C. Boutin and K. Lloyd of Canadian Wildlife Service, R. Tobin and K. Hughes of Health and Welfare Canada, R.J. Maguire of the National Water Research Institute, N. Bazinet of the Ontario Ministry of the Environment, and I. Guay of Environnement Québec greatly improved this document.

REFERENCES

Agriculture Canada. 1989. Regulatory information on pesticide products. RIP database (CCINFODISK). Produced by Agriculture Canada and distributed by the Canadian Centre for Occupational Health and Safety. (CD-ROM.)

Aly, O.A., S.A. Shehata, and H. Farag. 1984. Uptake and accumulation of selected herbicides by the freshwater alga *Scenedesmus*. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 13:701-705.

Anderson, J.R., G.R. Stephenson, and C.T. Corke. 1980. Atrazine and cyanazine activity in Ontario and Manitoba soils. Can. J. Soil Sci. 60:773-781.

Ashton, F.M., and A.S. Crafts. 1973. *Mode of action of herbicides*. New York: Wiley-Interscience, John Wiley and Sons. 504 pp.

Baker, D.B. 1985. Regional water quality impacts of intensive row-crop agriculture: A Lake Erie basin case study. J. Soil Water Cons. 40(1):125-132.

Baker, J.L., H.P. Johnson, and J.M. Laflen. 1976. *Effect of tillage system on runoff losses of pesticides: A simulated rainfall study.* Ames, Iowa: Iowa State Water Resources Institute, Iowa State University 96 pp.

Banerjee, S., S. Yalkowski, and S. Valvani. 1980. Water solubility and octanol/water partition coefficients of organics. Limitations of the solubility-partition coefficient correlation. Environ. Sci. Technol. 14(10):1227-1229.

Beynon, K.I. 1972. The analysis of crops and soils for the triazine herbicide cyanazine and some of its degradation products. I. Development of method. Pestic. Sci. 3:389-400.

Beynon, K.I., P. Bosio, and K.E. Elgar. 1972. The analysis of crops and soils for the triazine herbicide cyanazine and some of its degradation products. II. Results. Pestic. Sci. 3:401-408.

Beynon, K.I., G. Stoydin, and A.N. Wright. 1972a. The breakdown of the triazine herbicide cyanazine in soils and maize. Pestic. Sci. 3:293-305.

Beynon, K.I., G. Stoydin, and A.N. Wright. 1972b. The breakdown of the triazine herbicide cyanazine in wheat and potatoes grown under indoor conditions in treated soils. Pestic. Sci. 3:379-387.

Brewer, P.E., and F.W. Slife. 1979. Soybeans (*Glycine max*) as a rescue crop following cyanazine and procyazine application. Weed Sci. 27(3):263-266.

Brewer, P.E., C.J. Arntzen, and F.W. Slife. 1979. Effects of atrazine, cyanazine and procyazine on the photochemical reactions of isolated chloroplasts. Weed Sci. 27(3): 300-308.

Brian, R.C. 1976. The history and classification of herbicides. In *Herbicides: Physiology, biochemistry, ecology*, ed. L.J. Audus, 1-54, Vol. 1, 2nd ed. London: Academic Press.

Brown, N.P.H., C.G.L. Furmidge, and B.T. Grayson. 1972. Hydrolysis of the triazine herbicide, cyanazine. Pestic. Sci. 3:669-678.

CCREM (Canadian Council of Resource and Environment Ministers). 1987. *Canadian water quality guidelines.* Prepared by the Task Force on Water Quality Guidelines of the Canadian Council of Resource and Environment Ministers.

Chiou, C.T., V.H. Freed, D.W. Schmedding, and R.L. Kohnert. 1977. Partition coefficient and bioaccumulation of selected organic chemicals. Environ. Sci. Technol. 11(5): 475-478.

Cohen, S.Z., C. Eiden, and M.N. Lorber. 1986. Monitoring ground water for pesticides. In *Evaluation of pesticides in ground water*, ed. W.Y. Garner, R.C. Honeycutt, and H.N. Nigg, 170-196. ACS Symposium Series 315. American Chemical Society, Washington, D.C.

Crayford, J.V., and D.H. Hutson. 1972. The metabolism of the herbicide, 2-chloro-4-(ethylamino)-6-(1-cyano-^{1}-methylethylamino)-5-triazine in the rat. Pestic. Biochem. Physiol. 2:295-307.

Dad, N.K., and P.S. Tripathi. 1980. Acute toxicity of herbicides to freshwater fish and midge larvae, *Chironomus tentans.* Enviro-Internat. 4:435-437.

Esser, H.O., G. Dupuis, E. Ebert, G.J. Marco, and C. Vogel. 1975. s-Triazines. In *Herbicides: Chemistry, degradation and mode of action,* ed. P.C. Kearney and D.D. Kaufman, Vol. 1, 2nd ed., pp. 129-208. New York: Marcel Dekker.

Farm chemicals handbook. 1989. Willoughby, Ohio: Meister Publishing Co.

Finke, R.L., R.L. Warner, and T.J. Muzik. 1977. Effect of herbicides on *in vivo* nitrate and nitrite reduction. Weed Sci. 25(1):18-22.

Foy, C.L., and H. Hiranpradit. 1977. *Herbicide movement with water and effects of contaminant levels on non-target organisms.* Blacksburg, Virginia: Virginia Polytechnic Institute and State University. 89 pp.

Frank, R., and L. Logan. 1988. Pesticide and industrial chemical residues at the mouth of the Grand, Saugeen and Thames rivers, Ontario, Canada, 1981-85. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 17:741-754.

Frank, R., B.S. Clegg, B.D. Ripley, and H.E. Braun. 1987. Investigations of pesticide contaminations in rural wells, 1979-1984, Ontario, Canada. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 16:9-22.

Frank, R., G.J. Sirons, R.L. Thomas, and K. McMillan. 1979. Triazine residues in suspended solids (1974-1976) and water (1977) from the mouths of Canadian streams flowing into the Great Lakes. J. Great Lakes Res. 5(2): 131-138.

Frank, R., H.E. Braun, M. van Hove Holdrinet, G.J. Sirons, and B.D. Ripley. 1982. Agriculture and water quality in the Canadian Great Lakes basin: V. Pesticide use in 11 agricultural watersheds and presence in stream water, 1975-1977. J. Environ. Qual. 11(3): 497-505.

Frank, R., B.D. Ripley, H.E. Braun, B.S. Clegg, R. Johnston, and T.J. O'Neill. 1987. Survey of farm wells for pesticide residues, southern Ontario, Canada, 1981-1982, 1984. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 16:1-8.

Garcia-Romera, I., J.A. Miguel, and J.A. Ocampo. 1988. Effect of cyanazine herbicide on VA mycorrhizal infection and growth of *Pisum sativum.* Plant Soil 107(2):207-210.

Glotfelty, D.E., A.W. Taylor, A.R. Isensee, J. Jersey, and S. Glenn. 1984. Atrazine and simazine movement to Wye River estuary. J. Environ. Qual. 13(1):115-121.

Hall, J.K., N.L. Hartwig, and L.D. Hoffman. 1984. Cyanazine losses in runoff from no-tillage corn in "living" and dead mulches vs. unmulched, conventional tillage. J. Environ. Qual. 13(1):105-110.

Hance, R.J. 1984. Variations in observations of pesticide behaviour between laboratory and long-term field studies. In Proc. Les colloques de l'INRA, No. 31, Behaviour and Side Effects of Pesticides in Soil, 57-65 Versailles, 4-8 June, 1984.

Harvey, R.G. 1987. Herbicide dissipation from soils with different herbicide use histories. Weed Sci. 35(4): 583-589.

Health and Welfare Canada. 1986. *National pesticide residue limits.* Food Directorate, Ottawa.

Health and Welfare Canada. 1989. *Guidelines for Canadian drinking water quality.* Prepared by the Federal-Provincial Subcommittee on Drinking Water of the Federal-Provincial Advisory Committee on Environmental and Occupational Health.

Helling, C.S., W. Zhuang, T.J. Gish, C.B. Coffman, A.R. Isensee, P.C. Kearney, D.R. Hoagland, and M.D. Woodward. 1988. Persistence and leaching of atrazine, alachlor, and cyanazine under no-tillage practices. Chemosphere 17(1):175-187.

Isensee, A.R., C.S. Helling, T.J. Gish, P.C. Kearney, C.B. Coffman, and W. Zhuang. 1988. Groundwater

residues of atrazine, alachlor, and cyanazine under no-tillage practices. Chemosphere 17(1):165-174.

Johnson, H.P., and J.L. Baker. 1982. *Field-to-stream transport of agricultural chemicals and sediment in an Iowa watershed.* Part 1, *Data base for model testing* (1976-1978). U.S. Environmental Protection Agency, Athens, Georgia. 577 pp.

Johnson, H.P., and J.L. Baker. 1984. *Field-to-stream transport of agricultural chemicals and sediment in an Iowa watershed.* Part 2, *Data base for model testing (1979-1980).* U.S. Environmental Protection Agency, Athens, Georgia. 462 pp.

Johnson, W.W., and M.T. Finley. 1980. *Handbook of acute toxicity of chemicals to fish and aquatic invertebrates.* Resource Publication 137, U.S. Department of Interior, Fish and Wildlife Service, Washington, D.C. 98 pp.

Jury, W.A., D.D. Focht, and W.J. Farmer. 1987. Evaluation of pesticide groundwater pollution potential from standard indices of soil-chemical adsorption and biodegradation. J. Environ. Qual. 16(4): 422-428.

Kadoum, A.M., and D.E. Mock. 1978. Herbicide and insecticide residues in tailwater pits: Water and pit bottom soil from irrigated corn and sorghum fields. J. Agric. Food Chem. 26(1):45-50.

Kenaga, E.E. 1980. Predicted bioconcentration factors and soil sorption coefficients of pesticides and other chemicals. Ecotoxicol. Environ. Safety 4:26-38.

Lee, H-B., and Y.D. Stokker. 1986. Analysis of eleven triazines in natural waters. J. Assoc. Off. Anal. Chem. 69(4):568-572.

Leonard, R.A., G.W. Langdale, and W.G. Fleming. 1979. Herbicide runoff from upland Piedmont watersheds —Data and implications for modeling pesticide transport. J. Environ. Qual. 8(2):223-229.

Leung, S-Y.T., R.V. Bulkley, and J.J. Richard. 1981. Influence of a new impoundment on pesticide concentrations in warmwater fish, Saylorville Reservoir, Des Moines River, Iowa, 1977-78. Pestic. Monit. J. 15(3):117-122.

Libik, A.W., and R.R. Romanowski. 1976. Soil persistence of atrazine and cyanazine. Weed Sci. 24(6):627-629.

Majka, J.T., and T.L. Lavy. 1977. Adsorption, mobility, and degradation of cyanazine and diuron in soils. Weed Sci. 25(5):401-406.

Mayer, F.L., Jr., and M.R. Ellersieck. 1986. *Manual of acute toxicity: Interpretation and data base for 410 chemicals and 66 species of freshwater animals.* Resource Publ.160. U.S. Department of the Interior, Fish and Wildlife Service, Washington, D.C. 574 pp.

McGee, B. 1984. *Survey of pesticide use in Ontario, 1983: Estimates of pesticides used on field crops, fruits, vegetables and in roadside weed control.* Economics Information Report No. 84-05. Economics and Policy Coordination Branch, Ontario Ministry of Agriculture and Food, Toronto. 39 pp.

Metcalf, R.L., and J.R. Sanborn. 1975. Pesticides and environmental quality in Illinois. Bull. Ill. Nat. Hist. Surv. 31:381-436.

Miltner, R.J., D.B. Baker, T.F. Speth, and C.A. Frank. 1988. Treatment of seasonal pesticides in surface waters. NTIS/PB88-225008. U.S. Environmental Protection Agency, Drinking Water Research Division, Cincinnati, Ohio 47 pp.

Misra, S., and A.B. Saxena. 1985. Experimental studies on *Nemoria esthamus* with Bladex and Sevin. Ind. J. Zool. 13(2):37-42.

Moxley, J. 1989. *Survey of pesticide use in Ontario, 1988: Estimates of pesticides used on field crops, fruits and vegetables.* Economics Information Report No. 84-05. Economics and Policy Coordination Branch, Ontario Ministry of Agriculture and Food, Toronto, 40 pp.

Muir, D.C.G. 1990. Persistence and transformation in water and sediments. In *Environmental chemistry of herbicides,* ed. R. Grover, Vol. 2. Boca Raton, Florida: CRC Press.

Muir, D.C.G., and B.E. Baker. 1976. Detection of triazine herbicides and their degradation products in tile-drain water from fields under intensive corn (maize) production. J. Agric. Food Chem. 24(1): 122-125.

Muir, D.C., and B.E. Baker. 1978. The disappearance and movement of three triazine herbicides and several of their degradation products in soil under field conditions. Weed Res. 18:111-120.

National Academy of Sciences. 1977. *Drinking water and health.* Safe Drinking Water Committee, National Research Council, National Academy of Sciences, Washington, D.C.

Nebeker, A.V., M.A. Cairns, S.T. Onjukka, and R.H. Titus. 1986. Effect of age on sensitivity of *Daphnia magna* to cadmium, copper and cyanazine. Environ. Toxicol. Chem. 5:527-530.

OMOE (Ontario Ministry of the Environment). 1984. *Water management: Goals, policies and implementation procedures of the ministry of the Environment.* November 1978. Revised May 1984. Ontario Ministry of the Environment, Toronto. 70 pp.

OMOE (Ontario Ministry of the Environment). 1987a. *Pesticides in Ontario drinking water — 1985.* August 1987. Ontario Ministry of the Environment, Toronto. 37 pp.

OMOE (Ontario Ministry of the Environment). 1987b. *Pesticides in Ontario drinking water — 1986.* November 1987. Ontario Ministry of the Environment, Toronto. 104 pp.

Ontario Ministry of Agriculture and Food. 1988. *1989 Guide to weed control.* Publication 75, RV-II-88-62M. Queen's Printer for Ontario, Toronto. 205 pp.

Pionke, H.B., D.E. Glotfelty, A.D. Lucas, and J.B. Urban. 1988. Pesticide contamination of groundwaters in the Mahantango Creek watershed. J. Environ. Qual. 17:76-84.

Quebec survey affirms high levels of drinking water quality. 1987. Eco/Log Week 15(29) (24 July 1987): 2.

Rahman, A., and L.J. Matthews. 1979. Effect of soil organic matter on the phytotoxicity of thirteen s-triazine herbicides. Weed Sci. 27(2): 158-161.

Rao, K.S., and N.K. Dad. 1979. Studies on herbicide toxicity in some freshwater fish and ectoprocta. J. Fish. Biol. 14: 517-522

Richards, R.P., J.W. Kramer, D.B. Baker, and K.A. Krieger. 1987. Pesticides in rainwater in the northeastern United States. Nature (London) 327(6118): 129-131.

Ripley, B.D., B.S. Clegg, and R. Frank. 1986. Survey of triazine and chloroacetamide herbicides in well water in Ontario, Canada 1985. Proc. 6th Int. Cong. Pest. Chem. (IUPAC), 10-15 August, 1986: 5F-07 (abstract).

Roberts, G.C., G.J. Sirons, R. Frank, and H.E. Collins. 1979. Triazine residues in a watershed in southwestern Ontario (1973-75). J. Great Lakes Res. 5(3-4):246-255.

Roberts, T.R. 1974. The fate of WL-6311 in a static aquatic system. In *Proc. Eur. Weed Res. Council*, 4th Int. Symp. Aquat. Weeds, Vienna, Austria, 232-242. (Cited in Muir 1990.)

Roller, N.F. 1979. *Survey of pesticide use in Ontario, 1978*. Economics Branch, Ontario Ministry of Agriculture and Food, Toronto.

Royal Society of Chemistry. 1987. *The agrochemicals handbook*. 2nd ed. The Royal Society of Chemistry Information Systems, The Royal Society of Chemistry, Nottingham, U.K.

Sanborn, J.R. 1974. *The fate of select pesticides in the aquatic environment*. EPA-660/3-74-025. National Environment Research Centre, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, Cornvallis, Oregon. 83 pp.

Sirons, G.J., R. Frank, and T. Sawyer. 1973. Residues of atrazine, cyanazine, and their phytotoxic metabolites in a clay loam. J. Agric. Food Chem. 21(6):1016-1020.

Smith, A.E. 1985. Persistence of triazine herbicides in Canadian soils. Can. J. Plant Sci. 65:811-812 (abstract).

Smith, A.E., and A. Walker. 1989. Prediction of the persistence of the triazine herbicides atrazine, cyanazine, and metribuzin in Regina heavy clay. Can. J. Soil Sci. 69:587-595.

Smith, A.E., D.C.G. Muir and R. Grover. 1982. The triazine herbicides. In *Analysis of pesticides in water*, ed. S.Y. Chau and B.K. Afghan, 213-239, Volume III. CRC Series in Analysis of Environment Control, Boca Raton, Florida. CRC Publications

Smith, C.N., R.A. Leonard, G.W. Langdale, and G.W. Bailey. 1978. *Transport of agricultural chemicals from small upland piedmont watersheds*. PB 285 134. U.S. Environmental Protection Agency, Environment Research Laboratory, Athens, Georgia. 363 pp.

Statistics Canada. 1987. *Imports: Commodity by country: C.I.T.C. detail 1986-1987*. International Trade Division.

Statistics Canada. 1988. *Imports: Commodity by country: C.I.T.C. detail 1987-1988*. International Trade Division.

U.S. EPA (Environmental Protection Agency). 1977. *Silviculture and chemicals and protection of water quality*. PB 271 923/5. Region X, Seattle, Washington. 224 pp.

U.S. EPA (Environmental Protection Agency). 1986. *Guidance for the reregistration of pesticide products containing cyanazine as the active ingredient*. PB86-175098. Office of Pesticide Programs, Washington, D.C. 108 pp.

U.S. EPA (Environmental Protection Agency). 1987. *Health advisories for 50 pesticides*. NTIS PB88-113543, Washington, D.C. 818 pp.

U.S. EPA (Environmental Protection Agency). 1988. Cyanazine: Fact sheet number 41. In *Pesticide fact handbook*, 211-219 Park Ridge, New Jersey: Noyes Data Corp.

Walker, A.I.T., V.K.H. Brown, J.K. Kodama, E. Thorpe, and A.B. Wilson. 1974. Toxicological studies with the 1,3,5-triazine herbicide cyanazine. Pestic. Sci. 5:153-159.

Weed Science Society of America. 1983. *Herbicide handbook*. 5th ed. Champaign, Illinois: Weed Science Society of America

Wilson, R.G. 1988. Cyanazine residues on fieldbeans (*Phaseolus vulgaris*) as a replant crop. Weed Technol. 2(1):28-30.

Wnuk, M., R. Kelley, G. Breuer, and L. Johnson. 1987. *Pesticides in water supplies using surface water sources*. NTIS PB88-136916 Iowa Department of Natural Resources, Des Moines, Iowa. 43 pp.

Worthing, C.R., and S.B. Walker (eds.). 1987. *The pesticide manual: A world compendium*, 8th ed. Thornton Heath, U.K: British Crop Protection Council. 1081 pp.

Yoo, J.Y., D.C.G. Muir, and B.E. Baker. 1981. Persistence and movement of cyanazine and procyazine in soil under field conditions. Can J. Soil Sci. 61:237-242.

Yu, C., G.M. Booth, and J.R. Larsen. 1975. Fate of triazine herbicide cyanazine in a model ecosystem. J. Agric. Food Chem. 23(5):1014-1015.

Environnement Canada
Conservation et Protection

Environment Canada
Conservation and Protection

Recommandations pour la qualité de l'eau au Canada : cyanazine

B.D. Pauli, R.A. Kent et M.P. Wong

ÉTUDE N° 180, SÉRIE SCIENTIFIQUE

DIRECTION GÉNÉRALE DES EAUX INTÉRIEURES
DIRECTION DE LA QUALITÉ DES EAUX
OTTAWA (ONTARIO) 1991

(Available in English on request)

Imprimé sur du papier à base de matériels récupérés

Publié avec l'autorisation
du ministre de l'Environnement

© Ministre des Approvisionnements et Services Canada 1991
N° de cat. En 36-502/180F
ISBN 0-662-96640-6

Table des matières

Page

RÉSUMÉ v

ABSTRACT v

INTRODUCTION ET GÉNÉRALITÉS 1
- Usages et production 1
- Propriétés physiques et chimiques 2
  - Mode d'action 3
  - Méthodes d'analyse 3
- Introduction dans l'environnement 3
- Concentrations dans l'eau, les sédiments et le biote 7
  - Canada 7
  - États-Unis 7
- Dégradation, devenir et persistance dans l'environnement 9
  - Plantes et sol 9
    - Dégradation 9
    - Devenir 10
    - Persistance 11
  - Eau et sédiments 15

ANALYSE 15
- Sources d'approvisionnement en eau potable 15
  - Recommandation 15
  - Concentrations dans l'eau potable 17
  - Élimination par traitement de l'eau 18
- Organismes aquatiques d'eau douce 18
  - Bioaccumulation 18
  - Toxicité pour les organismes aquatiques 19
    - Phytoplancton 19
    - Invertébrés et poissons 19
  - Recommandation 23
- Utilisations agricoles 23
  - Eau d'abreuvement des animaux d'élevage 23
    - Toxicité pour les animaux d'élevage et le biote associé 23
      - Toxicité aiguë et chronique, pouvoir cancérogène et tératogène 23
    - Recommandation 26
  - Irrigation 26
    - Recommandation 26
- Qualité et esthétique des eaux utilisées à des fins récréatives 26
  - Recommandation 26
- Eau utilisée à des fins industrielles 26
  - Recommandation 26

Table des matières (suite)

Page

SOMMAIRE 26

REMERCIEMENTS 27

RÉFÉRENCES 27

Tableaux

1. Caractéristiques physiques et chimiques de la cyanazine (ingrédient actif) ... 2
2. Résidus de cyanazine dans les eaux de ruissellement des terres agricoles .. 6
3. Concentration de résidus de cyanazine dans l'eau, les sédiments et le biote 8
4. Sommaire des études sur la persistance de la cyanazine dans le sol. 12
5. Sommaire des données recueillies sur la dégradation de la cyanazine dans le sol, les sédiments et l'eau 16
6. Toxicité aiguë de la cyanazine pour les organismes aquatiques. 20
7. Toxicité aiguë et chronique de la cyanazine pour diverses espèces de mammifères et d'oiseaux. 24
8. Recommandations pour la qualité de l'eau pour la cyanazine 26

Illustration

Figure 1. Formule structurale de la cyanazine 2

Résumé

On a fait la revue des documents traitant des usages de la cyanazine, herbicide à base de triazine, de ce qu'il en advient dans l'environnement, de sa persistance et de sa toxicité. On présente un sommaire des données recueillies sur les effets de la cyanazine relativement à la qualité des eaux brutes des réserves d'alimentation publiques, à la flore et à la faune aquatiques, à la qualité et à la valeur esthétique des eaux d'usage récréatif et à la qualité des eaux d'usage agricole et industriel. Enfin, en se basant sur les renseignements examinés, on formule des recommandations visant la protection contre les effets de la cyanazine en considération de certains des usages auxquels les eaux sont destinées.

Abstract

A review of the available literature on the use, environmental fate, persistence and toxicity of the triazine herbicide cyanazine was conducted. The effects of cyanazine on raw public drinking water supplies, aquatic life, recreational water quality and aesthetics, and on agricultural and industrial water supplies are summarized. From this information, guidelines for the protection from cyanazine of specific water uses are recommended.

Recommandations pour la qualité de l'eau au Canada : cyanazine

B.D. Pauli, R.A. Kent et M.P. Wong

INTRODUCTION ET GÉNÉRALITÉS

Usages et production

Le premier composé à base de triazine a été synthétisé en 1952 dans les laboratoires de la Geigy, en Suisse. On en a ensuite créé d'autres, notamment la cyanazine, par des substitutions sur les chaînes latérales de l'anneau triazinique (Smith, Muir, et Grover 1982). Au Canada, la cyanazine a été homologuée pour la première fois en 1970. Actuellement, elle est produite et distribuée par la Shell Chemicals (Weed Science Society of America 1983); parmi les distributeurs canadiens, on compte la Pecten Chemicals et la Ciba-Geigy Canada (Agriculture Canada 1989). La cyanazine porte couramment au Canada le nom commercial Bladex.

La cyanazine est un herbicide triazinique sélectif qui s'emploie en traitements annuels contre les plantes latifoliées et les graminées nuisibles dans les champs de blé en jachère et les cultures de maïs, sorgho-grain, bulbes de fleurs, pomme de terre, fève soja ainsi que dans les cultures de canola et de pois résistants à la triazine (Worthing et Walker 1987; Weed Science Society of America 1983; Smith, Muir, et Grover 1982). Environ 96 % de la quantité totale de cyanazine utilisée aux États-Unis sert au traitement des cultures de maïs (U.S. EPA 1988). On s'est aussi beaucoup servi de cet herbicide pour le traitement de cultures de maïs dans le cadre de programmes de travail du sol entrepris à des fins de conservation aux États-Unis (Helling et coll. 1988). En Ontario, la cyanazine est homologuée pour le traitement des cultures de maïs et de canola résistant à la triazine (ministère de l'Agriculture et de l'Alimentation de l'Ontario 1989). Dans la liste des mauvaises herbes sensibles à la cyanazine que le ministère de l'Agriculture et de l'Alimentation de l'Ontario a publiée (1989) on trouve notamment la renouée persicaire, le chénopode blanc, la renouée liseron, la moutarde des champs, la digitaire, le panic et l'abutilon.

La cyanazine est préparée sous forme de poudre mouillable à 80 % (Bladex 80W), de suspension liquide fluidisable à 480 $g \cdot L^{-1}$ (Bladex T.T.C.) ou de granules mouillables ou solubles à 90 % (Bladex Nine-T) (Agriculture Canada 1989). On peut l'incorporer dans le sol comme traitement de pré-plantation ou l'appliquer dans les cultures comme traitement de pré-levée ou de post-levée. Selon Beynon, Bosio, et Elgar (1972), la cyanazine s'emploie la plupart du temps pour les traitements de pré-levée; dans les traitements de post-levée, on s'en sert notamment pour les céréales semées en automne, le traitement se faisant alors au printemps. Habituellement, on utilise de l'eau ou des solutions d'engrais liquides comme vecteurs (Weed Science Society of America 1983). La cyanazine s'utilise aussi avec d'autres herbicides. Par exemple, dans la culture de l'orge et du blé, on peut faire un traitement de post-levée à la cyanazine en mélange extemporané avec des herbicides hormonaux pour éliminer les mauvaises herbes latifoliées difficiles à détruire (Worthing et Walker 1987). Souvent, la cyanazine est appliquée en combinaison ou en préparation avec de l'atrazine, sous forme de «Blazine», avec du MCPA sous forme de «Blagal», ou avec du butylate, du métolachlore ou du dicamba (ministère de l'Agriculture et de l'Alimentation de l'Ontario 1989).

La dose habituelle dans les traitements à la cyanazine est d'environ 0,2 à 4,5 kg $d'ia \cdot ha^{-1}$ (ia = ingrédient actif) (Smith, Muir, et Grover 1982). En Ontario, la dose généralement employée va de 1,12 à 3,36 kg $d'ia \cdot ha^{-1}$ (Smith, Muir, et Grover 1982). Aux États-Unis, par contre, les caractéristiques du sol peuvent influer sur la dose utilisée; la cyanazine s'applique à raison de 1,4 kg $d'ia \cdot ha^{-1}$ lorsqu'on l'emploie seule pour le traitement d'un sol de loam sableux dont la teneur en matières organiques et inférieure à 1 %, mais la dose peut attendre

5,3 kg d'ia·ha^{-1} pour le traitement d'un sol á grain fin et à forte teneur en matières organiques (Wilson 1988).

En 1978, il s'est utilisé en Ontario 512,8 tonnes métriques (t) de cyanazine pour le traitement des cultures de plein champ et la production de fruits et de légumes (Roller 1979). En 1983, on a employé 431,8 t aux mêmes fins (McGee 1984), tandis qu'en 1988, la consommation a été de 226,8 t (Moxley 1989). Le volume de cyanazine utilisé en Ontario a donc régulièrement baissé au cours des dix dernières années. En 1986, on a importé au Canada 1071 t de préparation de cyanazine. La même année, on a importé 1615 t de produit de qualité technique (ingrédient actif). Enfin, en 1987, on a importé 229 t de préparation et 1684 t de produit de qualité technique (Statistique Canada, 1987, 1988). La Ciba-Geigy Canada Ltd. importe de la cyanazine de qualité technique pour la production de préparations destinées à des fins particulières (Agriculture Canada 1989).

Propriétés physiques et chimiques

La cyanazine est l'appellation courante de 2-[[4-chloro-6-(éthylamino)-1,3,5-triazin-2-yl]amino]-2-méthylpropanenitrile (CAS) ou de 2-(4-chloro-6-éthylamino-1,3,5-triazin-2-ylamino)-2-méthylpropionitrile (UICPA). On peut voir à la figure 1 sa formule détaillée. Au Chemical Abstracts Service (CAS), la cyanazine porte le numéro d'enregistrement 2175-46-2, et les noms commerciaux qu'on lui donne sont, notamment Bladex, Fortol et Payze.

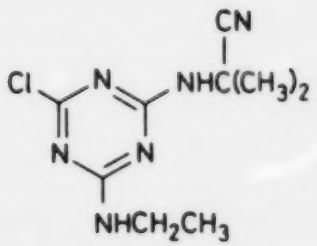

Figure 1. Formule structurale de la cyanazine.

Un sommaire des propriétés physiques et chimiques de l'ingrédient actif de qualité technique est présenté au tableau 1. La cyanazine

Tableau 1. Caractéristiques physiques et chimiques de la cyanazine (ingrédient actif)

Formule chimique	$C_9H_{13}ClN_6$
État	solide cristallin[1] (produit de qualité technique pur à 95 %)
Couleur	incolore, blanc[1,2]
Masse moléculaire	240,7[1]
Densité	indéterminée
Point de fusion	166,5-167,0 °C[1]
Point d'ébullition	indéterminée
Pression de vapeur	200 nPa à env. 20° C[1]
Solubilité dans l'eau	171 mg·L^{-1} à env. 25° C[1]
Solubilité dans divers solvants:	
acétone	195 g·L^{-1} à env. 25° C[3]
benzène	15 g·L^{-1} à env. 25° C[1]
chloroforme	210 g·L^{-1} à env. 25° C[1]
éthanol	45 g·L^{-1} à env. 25° C[1]
hexane	15 g·L^{-1} à env.25° C[1]
méthylcyclohexanone	210 g·L^{-1} à env. 25° C[2]
K_{ow} (val. estim.)	3,09[4] 3,68[5]
pKa	1,0[6]

[1] Worthing et Walker 1987; [2] U.S. EPA 1988; [3] Royal Society of Chemistry 1987; [4] Chiou et coll. 1977; [5] Banerjee, Yalkowski, et Valvani 1980; [6] Muir et Baker 1978.

est classée parmi les composés s-triaziniques, car elle comporte un anneau hétérocyclique sur lequel des atomes d'azote sont disposés symétriquement. En conditions de température et de pression normales, la cyanazine est un composé solide; elle se caractérise par une pression de vapeur peu élevée (200 nPa à 20 °C, Worthing et Walker 1987) et par un bas coefficient de séparation octanol/eau (3,68, Banerjee, Yalbowski et Valvani 1980). Sa solubilité dans l'eau est de 171 mg·L^{-1} à 25 °C (Worthing et Walker 1987). À température élevée, elle est stable car elle ne se décompose que dans une proportion de 1 % à 8 % au bout de 100 h à 75 °C; elle est résistante à la photodégradation et à l'hydrolyse (U.S. EPA 1988; Worthing et Walker 1987). La cyanazine est également stable dans les échantillons de sol et de plantes en entreposage. Beynon (1972)

s'est intéressé à la décomposition des résidus de cyanazine, mais n'en a pas observé dans une mesure significative dans des échantillons de sol conservés 231 d à −10 °C, ni dans des échantillons de plantes cultivées conservés 294 d à −10 °C ou 16 mois à −15 °C. Par ailleurs, il y a eu un certain degré de décomposition dans des échantillons conservés à 0 °C.

Mode d'action

Appliquée au sol, la cyanazine est rapidement absorbée par les racines des plantes et transportée jusqu'aux feuilles. Si on l'applique en traitement de post-levée, elle est rapidement absorbée par le feuillage des plantes. La cyanazine est un inhibiteur de la photosynthèse. Elle inhibe la réaction de Hill du photosystème II, ce qui entraîne la chlorose, la nécrose et la mort de la plante (U.S. EPA 1986; Smith, Muir, et Grover 1982). L'inhibition se fait par l'interruption du flux d'électrons dans l'appareil photosynthétique. La cyanazine empêche ainsi la libération de l'oxygène de l'eau, de sorte que la synthèse des glucides est ralentie. On a avancé que l'inhibition de la photosynthèse s'exercerait précisément à l'étape de la séparation de l'eau dans le photosystème II (Brian 1976; Esser et coll. 1975). Ashton et Crafts (1973) ont avancé qu'une réaction probablement liée à la photolyse de l'eau donnerait lieu à la formation d'un agent phytotoxique secondaire qui serait la principale cause des propriétés herbicides des triazines.

En étudiant des chloroplastes isolés de pois, Brewer, Arntzen, et Slife (1979) ont observé que la cyanazine inhibe le transport des électrons, mais qu'elle n'empêche pas la photophosphorylation. Ils ont constaté que le principal site de l'inhibition était le processus de réduction du photosystème II, probablement à l'étape du transfert d'électrons qui se fait entre le principal accepteur d'électrons et la réserve de plastoquinone de la chaîne de transport d'électrons. À 12,0 $mg \cdot L^{-1}$, la cyanazine a complètement inhibé le flux d'électrons et la synthèse d'ATP associée à la photophosphorylation non cyclique. Selon Garcia-Romera, Miguel, et Ocampo (1988), la cyanazine inhibe aussi la croissance des plantes en perturbant la mitose des cellules végétales. Finke, Warner, et Muzik (1977) ont observé que les herbicides triaziniques, et notamment la cyanazine, sont des inhibiteurs efficaces de la réduction des nitrites; les plantes qui résistent à la triazine semblent posséder la propriété d'empêcher cette inhibition.

Méthodes d'analyse

Dans l'analyse de la cyanazine, on se sert notamment de la chromatographie en phase liquide (CGL) et de la chromatographie en phase liquide à haute performance (CLHP) (Worthing et Walker 1987). Pour l'analyse des échantillons d'eau, l'U.S. EPA (1986) a recommandé la CLHP avec séparation et mesure au détecteur à ultraviolets (limite de détection estimée à 6 $\mu g \cdot L^{-1}$). Muir et Baker (1976) se sont servis de la chromatograhie en phase gazeuse avec détecteur à ionisation de flamme alcaline (DIFA) pour le dosage de la cyanazine dans des échantillons d'eau (limite de détection de 0,01 $\mu g \cdot L^{-1}$). Dans des travaux ultérieurs, ils ont utilisé la CGL avec détecteur à conductivité électrolytique (DCE) et DIFA pour doser la cyanazine dans l'eau et les produits d'extraction du sol (Muir et Baker 1978) (les limites de détection ne sont pas précisées). Richards et coll. (1987) se sont servis de la CGL sur colonne capillaire double avec détecteurs thermoioniques avec une limite de détection de 0,25 $\mu g \cdot L^{-1}$ pour l'analyse d'échantillons d'eau de pluie. Helling et coll. (1988) ont utilisé la CGL avec détecteur thermoionique avec une limite de détection de 0,6 $\mu g \cdot kg^{-1}$ pour l'analyse d'échantillons de sol. Pionke et coll. (1988) ont employé un appareil de CG avec un DCE et un détecteur thermoionique pour atteindre une limite de détection minimum de 0,01 $\mu g \cdot L^{-1}$ dans l'analyse d'échantillons d'eau souterraine. Enfin, Lee et Stokker (1986) signalent que parmi les techniques de détection qui s'emploient dans le dosage des triazines dans l'eau, on compte le détecteur à conductivité Coulson et les détecteurs à photoionisation de la CGL. La spectrométrie de masse (SM) a aussi été utilisée. La conversion de la triazine en dérivés heptafluorobutyryliques est suivie d'une analyse par CGL avec détection à capture d'électrons et à ionisation de flamme après préparation de dérivés triméthylsilyliques; on a mis au point des méthodes combinant la CGL et la SM (Lee et Stokker 1986).

Introduction dans l'environnement

Le déplacement de la cyanazine jusqu'aux eaux de surface peut résulter du dépôt direct du produit pulvérisé ou de la dérive et de la précipitation du produit vaporisé. La cyanazine peut aussi être emportée jusqu'aux cours d'eau dans les eaux de ruissellement et les eaux souterraines venant de terrains traités (Pionke et coll. 1988; Smith, Muir, et Grover 1982).

Dans le cas des herbicides triaziniques qui, comme la cyanazine, s'appliquent au sol, les pertes dans les eaux de ruissellement sont dues essentiellement au mouvement du produit dans la phase liquide plutôt qu'au fait qu'il est emporté avec le sol travaillé par l'érosion (Johnson et Baker 1982, 1984; Leonard et coll. 1979; Baker, Johnson, et Laflen 1976). Il semble que les pluies au cours des 2 semaines suivant le traitement soient le facteur le plus déterminant de la distribution de la cyanazine dans les eaux de surface ou dans les eaux souterraines. En général, la concentration dans les eaux de ruissellement est déterminée par la méthode de traitement employée (c.-à-d. incorporation au sol) ainsi que par la persistance du produit dans la zone de ruissellement en relation avec l'intensité des pluies et le délai écoulé depuis le traitement (Leonard, Langdale, et Fleming 1979).

Dans le centre-nord des États-Unis, Richards et coll. (1987) ont trouvé de la cyanazine dans de l'eau de pluie provenant de quatre stations situées dans des secteurs où l'on fait un usage intensif de pesticides. Dans chacune de ces quatre stations, on a prélevé 30 échantillons; le nombre d'échantillons dans lesquels on a trouvé de la cyanazine allait de 5 à 23 et les concentrations mesurées allaient de <0,1 à 0,5 $\mu g \cdot L^{-1}$.

Au Québec, Muir et Baker (1976) ont mesuré les pertes de cyanazine après le traitement en post-levée d'une culture de maïs dans un sol de loam sableux léger drainé par des tuyaux (profondeur de drainage moyenne de 1,3 m). Durant la première saison, ils ont trouvé de la cyanazine (appliquée à raison de 3,36 $kg \cdot ha^{-1}$) à la sortie des tuyaux à des concentrations allant de <0,01 à 0,68 $\mu g \cdot L^{-1}$. Après un traitement semblable la seconde année de l'étude, les concentrations moyennes mesurées dans les eaux de drainage allaient de <0,01 à 1,06 $\mu g \cdot L^{-1}$. Il y avait aussi du cyanazinamide, un métabolite de la cyanazine, à des concentrations comparables. On a déterminé que la concentration moyenne de cyanazine dans les eaux de drainage après le traitement de la deuxième année était de 0,50 $\mu g \cdot L^{-1}$, valeur d'après laquelle on a estimé la perte par cette voie à 0,02 $g \cdot ha^{-1}$, soit environ 0,15 % de la quantité d'herbicide appliquée. D'après les résultats des traitements faits en 1975 (Muir et Baker 1978) et en 1976 (Yoo, Muir, et Baker 1981), on a confirmé que les pertes de cyanazine dans les eaux de drainage représentaient moins de 0,2 % de la quantité appliquée. En général, les pertes annuelles de cyanazine dans les eaux de ruissellement représentent moins de 2 % de la quantité appliquée. Cette valeur concorde avec ce qu'on a mesuré pour d'autres herbicides triaziniques comme la simazine et l'atrazine (Glotfelty et coll. 1984).

Isensee et coll. (1988) ont étudié le déplacement de la cyanazine depuis le sol jusqu'à des puits foncés dans des parcelles en Iowa et en Pennsylvanie. On avait détecté de la cyanazine dans les eaux souterraines de cette région à des concentrations allant de 0,1 à 1,0 $\mu g \cdot L^{-1}$ là où les eaux souterraines n'étaient qu'à environ 0,9 m de profondeur. Les parcelles se trouvaient dans des champs de maïs au sol non travaillé; pour les puits, on a foncé des tubes d'aluminium à bouchon jusqu'à une profondeur de 1,1 à 1,4 m. En 1985, 18 d après l'application de cyanazine à raison de 2,2 $kg \cdot ha^{-1}$, on a constaté que 2 des 11 puits étaient contaminés et l'on a mesuré des concentrations de 3,4 et 3,6 $\mu g \cdot L^{-1}$. En 1986, 68 d après un traitement semblable, on a trouvé de la cyanazine dans 7 des 10 puits des parcelles traitées et dans 1 des 4 puits des parcelles adjacentes non traitées. Les concentrations mesurées dans les puits du secteur traité allaient de 0,1 à 0,7 $\mu g \cdot L^{-1}$; dans le puits du secteur non traité, la concentration était de 0,2 $\mu g \cdot L^{-1}$. Si les analyses ont été positives dans la parcelle non traitée, c'est parce que la cyanazine s'est déplacée sous la surface du sol sans subir de dégradation notable. Après 162 d, l'un des échantillons prélevés dans un puits s'est révélé positif à l'analyse et l'on a mesuré une concentration de 0,1 $\mu g \cdot L^{-1}$. Les chercheurs ont signalé que généralement, la concentration de cyanazine dans les eaux souterraines analysées au cours de leurs travaux était inférieure à 0,2 $\mu g \cdot L^{-1}$.

Leonard, Langdale, et Fleming (1979) ont étudié les eaux de ruissellement de quatre petits bassins versants en Georgie. Ils ont traité à la cyanazine deux parcelles au sol de loam sableux : l'une de 1,3 ha ayant une pente de 4 %, l'autre de 1,4 ha ayant une pente de 3 %. Ils ont constaté que les pertes totales de cyanazine dues au ruissellement étaient généralement inférieures à 2 % de la quantité appliquée. La cyanazine était transportée essentiellement en solution plutôt qu'adsorbée dans les sédiments, mais les concentrations mesurées dans les sédiments étaient de 2 à 5 fois plus élevées que dans une quantité d'eau équivalente. Dans l'une des parcelles, on a appliqué une dose de cyanazine de 1,61 $kg \cdot ha^{-1}$; 10 d plus tard, il a plu. En tout, la proportion de cyanazine dans les eaux de ruissellement était de 1,0 %; la concentration maximum était de 180 $\mu g \cdot L^{-1}$ dans la phase li-

quide et de 2300 $\mu g \cdot kg^{-1}$ dans les sédiments. Dans la deuxième parcelle, on a appliqué une dose de 1,35 $kg \cdot ha^{-1}$ et il a plu 17 d après le traitement. On a estimé qu'en tout 0,07 % de la quantité de produit appliquée s'est retrouvée dans les eaux de ruissellement; les concentrations allaient de 2 à 12 $\mu g \cdot L^{-1}$ dans la phase liquide et de 100 à 200 $\mu g \cdot kg^{-1}$ dans les particules du sol.

Johnson et Baker (1982, 1984) ont étudié pendant 5 ans le déplacement de pesticides et du sol dans un bassin hydrographique de l'Iowa. Ils ont appliqué de la cyanazine, à raison de 2,24 $kg \cdot ha^{-1}$, dans des champs de maïs au sol travaillé de façon classique, mais sans l'y incorporer. Ils ont ensuite prélevé des échantillons en plein champ et en bordure, dans le cours d'eau et dans les sédiments, afin de déterminer la perte d'herbicide. Celle-ci s'est révélée faible durant les traitements effectués par temps calme; la quantité d'herbicide atteignant les disques de papier-filtre à la surface du sol était approximativement équivalente à la quantité sortant de la buse du pulvérisateur. Immédiatement après le traitement, les pertes étaient également peu élevées, l'analyse des échantillons prélevés de 2 à 4 h après l'application ayant révélé que la quantité d'herbicide à la surface du sol était équivalente à la quantité appliquée. L'analyse d'échantillons prélevés avant la première pluie a montré que la concentration d'herbicide dans le sol sec n'avait pas baissé avant le premier apport d'eau. En 1979, la pluviosité annuelle était nettement supérieure à la moyenne à long terme et il y a eu plusieurs orages violents en juin et en juillet. En raison des phénomènes de ruissellement et d'érosion marqués qui s'en sont suivis, les pertes de cyanazine en plein champ dues au ruissellement ont atteint 5,6 %. De 1976 à 1978, elles n'avaient jamais dépassé 1 % de la quantité appliquée. En 1980, les pertes en plein champ étaient d'environ 2,8 %. La plus grande partie de la cyanazine avait été emportée dans les eaux de ruissellement. En 1979, 58,3 % des pertes annuelles dues au ruissellement étaient associées à la phase aqueuse, tandis qu'en 1980, la proportion de produit dans l'eau était de 70,0 %. Bien que peu de cyanazine ait été emportée avec les particules du sol, la concentration d'herbicide y était de 10 à 20 fois supérieure à celle mesurée dans une quantité équivalente d'eau de ruissellement, et elle était presque égale à celle mesurée dans la couche de 0 à 1 cm du sol.

Kadoum et Mock (1978) ont échantillonné l'eau recueillie dans des fossés au bas de champs de maïs et de sorgho au Kansas, en 1973 et 1974. L'eau de ces fossés servait à l'abreuvement du bétail et à l'irrigation; les animaux sauvages en profitaient aussi. Les fossés se trouvaient au bas de champs d'une pente de 0 à 3 % au sol constitué en surface de loam silteux. La concentration moyenne de cyanazine mesurée dans l'eau des fossés était d'environ 29,3 $\mu g \cdot L^{-1}$; on a trouvé de la cyanazine dans 16 des 327 échantillons analysés (4,9 %). La concentration maximum était de 73,0 $\mu g \cdot L^{-1}$. Dans les sédiments de fond des fossés, la concentration moyenne de cyanazine était d'environ 40,3 $\mu g \cdot kg^{-1}$; on en a trouvé dans 10 des 309 échantillons analysés (3,4 %) (concentration maximale de 125 $\mu g \cdot kg^{-1}$). Durant la première année de l'étude, on a conservé un bon nombre des échantillons prélevés pendant 2 semaines ou plus à environ 22 °C avant de les soumettre à l'extraction, ce qui peut avoir entraîné la décomposition d'une partie de la cyanazine qu'ils contenaient.

Au tableau 2, on peut voir le sommaire de diverses études portant sur les pertes de cyanazine dans différentes conditions de culture. Hall, Hartwig, et Hoffman (1984), par exemple, ont comparé les eaux de ruissellement de champs de maïs au sol non travaillé ou travaillé de façon classique. Les pertes annuelles totales maximales dues au ruissellement représentaient 5,7 % de la quantité de produit appliquée à une parcelle au sol travaillé de façon classique, tandis que dans les parcelles au sol non travaillé, les pertes étaient beaucoup plus faibles (<0,01 %–0,75 %). Baker, Johnson, et Laflen (1976) ont comparé les pertes de cyanazine dues au ruissellement dans des champs de l'Iowa dont le sol était travaillé suivant six méthodes différentes : travail classique par opposition à plantation dans un sol travaillé, travail à la charrue sous-soleuse, à la charrue à disques, plantation sur billons et semoir à coutre cannelé. Dans les cinq derniers cas, la technique employée vise la conservation du sol, si bien qu'il reste des quantités variables de résidus à la surface du terrain. Au cours des 2 jours suivant le traitement à l'herbicide, on a simulé deux périodes de pluie de 6,35 $cm \cdot h^{-1}$, puis une pluie de 12,7 $cm \cdot h^{-1}$, ce qui représente une pluviosité totale de 21,6 cm. Les pertes moyennes dues au ruissellement représentaient 11 % de la quantité de cyanazine appliquée. Le terrain était incliné (pente de 4,7 % à 12,2 %) et l'on a appliqué une dose de cyanazine de 2,24 $kg \cdot ha^{-1}$. Les chercheurs ont mesuré les pertes les plus élevées dans les sols à forte teneur en sable.

Tableau 2. Résidus de cyanazine dans les eaux de ruissellement des terres agricoles

Description de la parcelle (type de sol, culture)	Préparation (% d'ia)	Régime de traitement	Méthode	Résidus dans les eaux de ruissellement, Délai écoulé depuis le traitement	Source
Loam argileux et silteux (pente de 14 %), Hagerstown, Pennsylvanie					Hall, Hartwig, et Hoffman 1984.
- culture de maïs au sol non travaillé (étude de divers types de résidus et de paillis «vivants»)	-	4,5 kg·ha^{-1}	Pulvérisation de pré-levée.	Perte due au ruissellement <0,01 % à 0,75 % *	
		2,2 kg·ha^{-1}		*	
		2,2 kg·ha^{-1}		*	
- culture de maïs au sol travaillé de façon classique	-	4,5 kg·ha^{-1}		Perte due au ruissellement de 5,71 %*	
		2,2 kg·ha^{-1}		Perte due au ruissellement de 0,75 %*	
		2,2 kg·ha^{-1}		Perte due au ruissellement de 1,48 %*	
3 types de sols, travaillés de diverses façons (pente de 4,7 % à 12,2 %), Iowa	-	2,24 kg·ha^{-1}	Poudre mouillable, traitement en surface. Rapport pluviosité/ ruissellement de 20/15 (cm) par simulation d'un orage violent.	Concentration dans les eaux de ruissellement de 101 à 275 µg·L^{-1} 2 d après le traitement. Perte totale moyenne due au ruissellement : 11%	Baker, Johnson, et Laflen 1976.
Loam sableux, loam argileux et sableux, 1,3 ha (pente de 2 %), culture de maïs, Watkinsville, Georgie	-	1,61 kg·ha^{-1}	Poudre mouillable, traitement en surface. Rapport pluviosité/ ruissellement de 3,61/0,40 (cm).	Concentration moyenne dans les eaux de ruissellement de 193 µg·L^{-1} 10 d après le traitement. (Perte de 1 % après deux mois.)	Smith et coll. 1978.
Loam sableux, loam argileux et sableux, 1,38 ha (pente de 3 %), culture de maïs, Watkinsville, Georgie	-	1,35 kg·ha^{-1}	Poudre mouillable, traitement en surface.	Concentration moyenne dans les eaux de ruissellement de 13 µg·L^{-1} 17 d après la plantation; perte de 0,07 % due au ruissellement après 1 mois (3 pluies).	Smith et coll. 1978.

* Perte totale dans les eaux de ruissellement et les sédiments emportés, sans précision sur les concentrations.

Concentrations dans l'eau, les sédiments et le biote

On trouvera au tableau 3 des données sur les concentrations de cyanazine dans l'environnement. D'après les renseignements recueillis, il n'y a ni accumulation de cyanazine dans les composants environnementaux étudiés, ni bioamplification dans le réseau alimentaire.

Canada

Au cours d'un contrôle intensif réalisé de 1973 à 1975 dans un petit bassin versant de terres agricoles du sud-ouest de l'Ontario, on a prélevé 360 échantillons : seulement 2 contenaient des résidus de cyanazine en quantité détectable (limite de détection de 0,02 $\mu g \cdot L^{-1}$) et l'on a mesuré une concentration maximum de 13 $\mu g \cdot L^{-1}$ (Roberts et coll. 1979). Si l'on a trouvé si peu de cyanazine, c'est peut-être parce qu'on n'en emploie pas tellement dans la région étant donné qu'on n'en consomme que 29 kg annuellement pour traiter environ 0,5 % de la superficie de 4500 ha du bassin versant. En 1975, Frank et coll. (1982) n'ont pas trouvé de cyanazine dans les échantillons d'eau qu'ils ont prélevés dans 11 bassins versants d'une région agricole du sud-ouest de l'Ontario. Dans cette région, on avait appliqué 2468 kg de cyanazine dans l'ensemble des terres cultivées de ces bassins versants, soit sur une superficie de 47 072 ha.

En Ontario, la contamination des puits de région rurale a fait l'objet d'une étude menée entre 1979 et 1984 par Frank, Ripley et coll. (1987) et Frank, Clegg, et coll. (1987). Les chercheurs ont étudié sur place les puits présumés contaminés, par suite de déversements accidentels ou de l'usage mal avisé de pesticides. En novembre et décembre 1984, ils ont prélevé des échantillons d'eau dans les 26 exploitations agricoles où de la cyanazine avait été appliquée au cours de l'année : aucun n'en contenait (limite de détection de 0,1 $\mu g \cdot L^{-1}$) (Frank, Ripley, et coll.1987). Ils en ont détecté (à une concentration de 0,1 $\mu g \cdot L^{-1}$) ultérieurement (Frank, Clegg, et coll. 1987) dans l'un des 112 puits dont ils étudiaient la contamination par des eaux de ruissellement ou des produits pulvérisés à la dérive, ainsi que dans 6 de 48 puits contaminés par suite du déversement du produit dans le puits même ou à proximité. La concentration maximum attribuable à un déversement était de 125 $mg \cdot L^{-1}$; ils l'ont mesurée dans un puits foncé de 5 m, 7 d après le déversement. Selon eux, la cyanazine s'est déplacée depuis ce puits jusqu'à un puits foré adjacent en moins de 7 d.

Frank et Logan (1988) ont analysé des échantillons d'eau prélevés à l'embouchure des rivières Grand, Saugeen et Thames dans le sud-ouest de l'Ontario de 1981 à 1985. En 1983, on a appliqué en tout 175,4 t de cyanazine dans l'ensemble des trois bassins hydrographiques, d'une superficie totale de 1,76 million d'hectares. Sur 440 échantillons d'eau, 45 contenaient de la cyanazine (limite de détection inférieure à 0,02 $\mu g \cdot L^{-1}$). La concentration annuelle moyenne la plus élevée était de $2,6 \pm 4,3$ $\mu g \cdot L^{-1}$; on l'a mesurée dans la rivière Thames en 1984. On n'a détecté de la cyanazine que dans un seul des échantillons prélevés de janvier à avril, ce qui indiquerait qu'elle ne persiste pas d'une saison de croissance à l'autre. Les chercheurs ont estimé l'apport annuel de cyanazine dans les rivières Grand, Saugeen et Thames à moins de 5 kg en 1981 et 1985, et à 290 kg en 1982, 52 kg en 1983 et 27 kg en 1984. Selon les estimations, la perte de cyanazine due au ruissellement s'est élevée à 0,03 % en 1983. Pour chacun des bassins versants, on a estimé la perte par rapport à la quantité appliquée : les valeurs vont de 0,009 % à 0,34 % (Frank et Logan 1988). On a aussi détecté de la cyanazine lors des programmes de contrôle des puits menés dans le sud de l'Ontario (MEO 1987a, 1987b). Les résultats de ces travaux sont présentés ci-après.

Frank et coll. (1979) ont analysé 45 échantillons de matières solides en suspension prélevés en 1974 et 1976 dans des cours d'eau canadiens se jetant dans les Grands Lacs, mais ils n'ont détecté aucun résidu de triazine (limite de détection de 0,05 $\mu g \cdot g^{-1}$).

États-Unis

Aux États-Unis, on a trouvé des résidus de cyanazine dans les eaux de surface de 11 États. D'après les renseignements versés dans la base de données STORET de l'U.S. EPA, la concentration maximum dans des eaux de surface est de 900 $\mu g \cdot L^{-1}$ (U.S. EPA 1987). Dans la même base de données, on indique que sur 1564 échantillons d'eaux souterraines, 21 contenaient de la cyanazine. La concentration maximum dans des eaux souterraines est de 3500 $\mu g \cdot L^{-1}$ (U.S. EPA 1987). On ne précise pas si la présence de cyanazine à des concentrations aussi élevées est due à des déversements. Par ailleurs, on a trouvé des résidus de cyanazine dans des eaux souterraines en Iowa et en Pennsylvanie à des concentrations allant de

Tableau 3. Concentration de résidus de cyanazine dans l'eau, les sédiments et le biote

Milieu	Lieu	Concentration moyenne	Plage de valeurs	N	Année(s)	Source
Eaux de surface	Bassin versant de Hillman Creek, sud-ouest de l'Ontario, terres agricoles	-	N.D.*-13 $\mu g \cdot L^{-1}$ (limite de détection de 0,02 $\mu g \cdot L^{-1}$)	Détecté dans seulement 2 échantillons sur 360	De 1973 à 1974	Roberts et coll. 1979.
Eaux de surface	Rivière Des Moines, Iowa	0,091 $\mu g \cdot L^{-1}$	De 0 à 0,66 $\mu g \cdot L^{-1}$	-	De sept. 1977 à nov. 1978	Leung, Bulkley, et Richard 1981.
Eaux souterraines	Puits d'exploitations agricoles, sud-ouest de l'Ontario, sols minéraux.	-	N.D. (limite de détection de 0,1 $\mu g \cdot L^{-1}$)	Non détecté dans 91 puits, bien qu'utilisé dans 26 des 91 exploitations étudiées.	1984	Frank et coll. 1987.
Eaux souterraines	Puits d'exploitations agricoles du sud de l'Ontario présumés contaminés.	-	N.D.-125 000 $\mu g \cdot L^{-1}$ (limite de détection 0.1 $\mu g \cdot L^{-1}$). Concentration maximum attribuable à un déversement dans le puits même.	Détecté dans 7 des 160 puits présumés contaminés.	De 1979 à 1984	Frank, Clegg, et coll. 1987.
Poissons (diverses espèces)	Rivière Des Moines, Iowa	N.D. (DL = 10 $\mu g \cdot kg^{-1}$)	-	-	De sept. 1977 à nov. 1978	Leung, Bulkley, et Richard 1981.
Poissons (*Ictalurus nebulosus*, *Dorosoma cepedianum*, *Pomoxis nigromaculatis*)	Bassin versant de Hillman Creek, sud-ouest de l'Ontario, terres agricoles.	N.D. (limite de détection non précisée)	-	33	1974	Roberts et coll. 1979.

* N.D. = non détecté.

0,1 $\mu g \cdot L^{-1}$ à 1,0 $\mu g \cdot L^{-1}$ (Cohen, Eiden, et Lorber 1986). On a aussi détecté de la cyanazine dans l'eau du réseau d'alimentation de la Nouvelle-Orléans à des concentrations allant de 0,01 $\mu g \cdot L^{-1}$ à 0,35 $\mu g \cdot L^{-1}$ (U.S. EPA 1987).

Wnuk et coll. (1987) ont étudié en Iowa l'eau des réseaux d'alimentation publics alimentés par des eaux de surface. Ils ont prélevé des échantillons d'eau après des pluies à la fin du printemps et au début de l'été. En 1982, environ 40 % ou 50 % de leurs échantillons contenaient de la cyanazine. Ils citent Monsanto (1986) qui signale que 44,1 % des échantillons d'eau de surface traitée et brute prélevés en Iowa de mai 1985 à mars 1986 contenaient de la cyanazine (les concentrations allaient de 0,25 $\mu g \cdot L^{-1}$ à 1,54 $\mu g \cdot L^{-1}$). Wnuk et coll. (1987) quant à eux, ont mesuré une incidence assez élevée pour l'eau potable : il y avait de la cyanazine dans 26 de leurs 33 échantillons (79 %) d'eau de surface traitée et dans 11 de leurs 15 échantillons (73 %) d'eau brute. Les concentrations mesurées dans l'eau traitée allaient de 0,13 $\mu g \cdot L^{-1}$ à 17,0 $\mu g \cdot L^{-1}$ (moyenne de 2,7 $\mu g \cdot L^{-1}$), et dans l'eau brute, de 0,12 à 20,0 $\mu g \cdot L^{-1}$ (moyenne de 3,8 $\mu g \cdot L^{-1}$).

Pionke et coll. (1988) ont détecté de la cyanazine dans l'un des 20 puits et piézomètres foncés dans le sol d'un bassin hydrographique de 740 ha en Pennsylvanie, mais non dans les cours d'eau coulant dans ce territoire. En moyenne, de la cyanazine avait été appliquée à raison de 1,4 $kg \cdot ha^{-1}$ dans les cultures de maïs se trouvant à proximité de neuf des puits. Dans l'échantillon dont l'analyse a donné des résultats positifs, la concentration de cyanazine était de 0,09 $\mu g \cdot L^{-1}$.

On a trouvé de la cyanazine dans les eaux d'un nouveau réservoir de la rivière Des Moines en Iowa (U.S. EPA 1987). L'herbicide aurait été emporté dans les eaux de ruissellement des terres agricoles situées en aval. Les concentrations de cyanazine mesurées variaient de façon saisonnière en fonction du traitement des cultures : les concentrations maximums (de 0,071 à 0,457 $\mu g \cdot L^{-1}$) ont été mesurées de mai à août; elles étaient moins élevées de septembre à décembre (de 0,002 à 0,151 $\mu g \cdot L^{-1}$) et, de janvier à avril, on n'a détecté aucun résidu. Ces données indiquent que les résidus de cyanazine ne persistent pas d'une année à l'autre dans le sol ou dans les eaux de surface. Leung, Bulkley, et Richard (1981) ont étudié l'influence de ce réservoir sur la concentration de cyanazine dans l'eau et les tissus de poissons de zone tempérée en 1977 et 1978. Ils ont détecté de la cyanazine dans l'eau de la rivière et du réservoir à une concentration moyenne de 0,091 $\mu g \cdot L^{-1}$, mais ils n'en ont trouvé dans aucun des échantillons préparés avec des spécimens entiers des sept espèces de poisson locales (limite de détection de 10 $\mu g \cdot kg^{-1}$).

Dégradation, devenir et persistance dans l'environnement

Plantes et sol

Dégradation

La cyanazine appliquée en traitement de post-levée est rapidement absorbée par le feuillage des plantes. Lorsqu'elle est appliquée au sol, elle est absorbée par les racines et transportée jusqu'aux feuilles (Weed Science Society of America 1983). La cyanazine dégradée par voie métabolique dans une plante perd son groupement éthyle, tandis que le groupement cyano est hydraté et qu'un atome de chlore est remplacé par un groupement hydroxyle (Weed Science Society of America 1983). Dans les plantes et dans le sol, le groupement nitrile forme l'acide carboxylique correspondant par hydrolyse (Worthing et Walker 1987). Au Québec, Muir et Baker (1976) ont trouvé un métabolite de la cyanazine, le cyanazinamide, dans les eaux de ruissellement d'un champ. Selon certains chercheurs, l'atrazine désisopropylée est un métabolite microbien de la cyanazine dans le sol (Sirons, Frank, et Sawyer 1973).

Smith (1985) décrit succinctement la dégradation et la persistance des herbicides triaziniques dans les sols du Canada en se basant sur les résultats d'études menées en laboratoire et sur le terrain. D'après les études réalisées en laboratoire, la dégradation qui s'opère dans le sol met en jeu des processus chimiques et biochimiques. L'activité microbienne est la principale voie de dégradation de la cyanazine dans le sol (U.S. EPA 1987). En conditions naturelles, les pertes attribuables à la photodégradation ou à la volatilisation sont faibles (U.S. EPA 1987; Weed Science Society of America 1983).

Sirons, Frank, et Sawyer (1973) ont étudié sur le terrain la dégradation de la cyanazine dans un sol de loam argileux à Exeter, en Ontario. Ils ont observé que la cyanazine était convertie par l'action microbienne en atrazine désisopropylée et en cyanazinamide. Ces métabolites conservent tous deux une certaine activité phyto-

toxique, mais dans une moindre mesure que le composé dont ils dérivent. La perte de cyanazine s'est accompagnée de l'accumulation et de la dégradation lente du métabolite désisopropylé. Plus précisément, le processus de dégradation se fait par hydrolyse du groupement nitrile, puis il y a dégradation par action microbienne. Le groupement cyanométhyléthyle, dont les produits d'hydrolyse se trouvent en position 4, devient le site principal de l'attaque microbienne.

Brown, Furmidge, et Grayson (1972) ont étudié la dégradation chimique de la cyanazine par catalyse hydrolytique. Ils ont constaté qu'elle est influencée par le pH et la température (pH de 1,5 à 12; température de 25 °C à 75 °C). La demi-vie hydrolytique la plus longue a été mesurée à la température de la pièce, lorsque le pH approchait le point de neutralité (on ne précise pas la valeur exacte de ces conditions). La cyanazine reste stable pendant plus de 30 d lorsque le pH est de 5,7 ou 9 (U.S. EPA 1988).

Beynon, Stoydin, et Wright (1972b) ont fait une étude en serre sur la décomposition métabolique de la cyanazine dans des plants de blé et de pomme de terre cultivés dans des sols traités. Dans les plantes cultivées dans des sols traités à la ^{14}C-cyanazine, les produits de la décomposition se sont formés par suite de réactions d'hydrolyse, mettant en jeu des groupements nitrile et chlore, et de réactions de N-désalkylation. Les résidus de cyanazine se présentaient tant à l'état libre que sous forme conjuguée. Lors d'une étude antérieure sur la dégradation de la cyanazine dans le sol, Beynon, Bosio, et Elgar (1972) avaient conclu d'après leurs essais que ce processus ne suit pas une cinétique d'ordre 1 et que les pertes de cyanazine n'étaient pas influencées par la texture du sol.

Devenir

Anderson, Stephenson, et Corke (1980) ont étudié divers facteurs influant sur ce qu'il advient de l'atrazine et de la cyanazine dans des sols du Manitoba et de l'Ontario. Pour ce faire, ils ont réalisé des épreuves biologiques dans quatre sols du Manitoba, cinq sols de l'Ontario et un milieu de culture à base de sable quartzeux. L'activité phytotoxique était évaluée d'après le poids à l'état sec des pousses d'orge formées 21 d après l'application de cyanazine à raison de 0 à 3,00 $\mu g \cdot kg^{-1}$ de terre pesée à l'état sec. Des études d'adsorption et de désorption ont révélé que l'herbicide appliqué était accessible dans une proportion de 85 % dans la phase liquide des sols de l'Ontario, tandis que dans les sols du Manitoba, la proportion n'était que de 20 % à 50 %. Bien que les propriétés pédologiques de ces sols ne varient pas suffisamment pour qu'il soit question d'une corrélation avec l'activité herbicide, on a observé une corrélation plus forte de la décroissance de l'activité phytotoxique avec la teneur en matières organiques qu'avec la teneur en argile.

Rahman et Matthews (1979) ont constaté que la phytotoxicité de la cyanazine est réduite dans une mesure significative lorsque la teneur en matières organiques augmente. Ce phénomène est peut-être relié à l'adsorption, car Muir et Baker (1978) ont récupéré moins de cyanazine des échantillons de sol à teneur en matières organiques élevée. Par contre, selon l'U.S. EPA (1987), la teneur en matières organiques n'est pas en corrélation linéaire avec l'adsorption de cyanazine.

Majka et Lavy (1977) ont étudié le lessivage de la cyanazine en laboratoire et sur le terrain et en ont évalué l'adsorption, la mobilité et la dégradation dans deux types de sol différents : un loam argileux et silteux, caractérisé par une teneur en matières organiques de 2,9 % dans la couche de 0 à 15 cm, et un sable fin loameux comportant 1,4 % de matières organiques dans cette couche. Les travaux sur le terrain ont révélé que la cyanazine appliquée à la surface du sol ne pénètre pas celui-ci au-delà de 5 cm de profondeur dans le loam argileux et silteux ayant reçu 20 cm d'eau en 54 d. Les chercheurs ont incubé des échantillons de sol pendant 0, 5, 10, 15 et 20 semaines à des températures de 5 °C, 20 °C, 35 °C et 50 °C, puis ont fait une épreuve biologique avec de l'avoine : ils ont constaté que la cyanazine s'était dégradée plus rapidement à température élevée. À 5 °C, la cyanazine s'était généralement décomposée au bout de 10 semaines, mais à température plus élevée, la dégradation s'achevait habituellement au bout de 5 semaines. Par ailleurs, ils ont observé que l'adsorption était plus importante sur un sol à forte teneur en argile et en matières organiques (coefficient d'adsorption de Freundlich [Kd] de 4,6) par comparaison au sol où ces paramètres avaient des valeurs moins élevées (K_d = 3,4).

La cyanazine est peu lessivée dans le sol. D'après les résultats d'études réalisées dans des champs drainés par des tuyaux au Québec (Yoo, Muir et Baker 1981; Muir et Baker, 1976, 1978), il s'est rendu peu d'herbicide jusqu'aux tuyaux de drainage, à 1,3 m de profondeur sous la surface du sol; dans l'ensemble, par cette voie, les

pertes moyennes de cyanazine et de cyanazinamide, un métabolite, sont estimées <0,01 % de la quantité d'herbicide appliquée de 1973 à 1976. Dans une étude sur le terrain menée en Saskatchewan dans un sol argileux lourd de Regina (Smith et Walker 1989) on a constaté que la cyanazine n'a pas été lessivée au-delà de 10 cm de profondeur au cours des 106 d de la saison de croissance.

Helling et coll. (1988) ont étudié la mobilité de la cyanazine dans deux parcelles au sol de loam silteux à pH bas (de 5,1 à 5,5) et à faible teneur en matières organiques (2,2 % dans la couche de 0 à 10 cm) à Beltsville, au Maryland. Ils ont appliqué de la cyanazine à raison de 2,24 $kg \cdot ha^{-1}$ dans des cultures de maïs au sol non travaillé, en combinaison avec de l'atrazine et de l'alachlore. Ils ont constaté que la plus grande partie des résidus d'herbicide sont restés dans les premiers 10 cm du sol pendant toute la durée de l'expérience (218 d) (voir ci-dessous). Ils en ont conclu que la cyanazine est moins mobile que l'atrazine et l'alachlore, mais que, du fait qu'elle se dégrade rapidement sur le terrain, sa mobilité apparente peut se trouver effectivement réduite.

Les résultats de Johnson et Baker (1982, 1984) dénotent également que la cyanazine est difficilement lessivée dans le sol au-delà de 15 cm de profondeur; en effet, ces chercheurs ont trouvé la plus grande partie de l'herbicide dans la couche de 0 à 7,5 cm et les concentrations les plus élevées ont généralement été mesurées dans la couche de 0 à 1 cm. D'après l'analyse des échantillons prélevés sur le terrain au cours de ces études, il ne s'est pas accumulé de cyanazine en 3 ans de traitements successifs; par ailleurs, à la fin de juillet ou d'août, pratiquement toute la cyanazine était disparue ou il n'en restait qu'à des concentrations inférieures à la limite de détection (0,05 $\mu g \cdot g^{-1}$).

Persistance

Dans un bassin versant de la Georgie où l'on trouve divers types de sols, depuis le loam sableux, le loam argileux et sableux jusqu'au loam, Smith et coll. (1978) ont appliqué de la cyanazine à raison de 1,61 $kg \cdot ha^{-1}$ et constaté que la demi-vie de cet herbicide était d'environ 2,9 à 4,7 d après une forte pluie. On peut voir au tableau 4 les résultats de divers autres travaux portant sur la persistance de la cyanazine dans le sol. Généralement, la demi-vie de la cyanazine est estimée à 2 mois ou moins. Au Québec et en Ontario, lors de traitements à la cyanazine effectués en plein champ, on a constaté que plus de 85 % de l'herbicide appliqué était disparu du sol au bout de 5 mois (Smith 1985). Selon l'U.S. EPA (1988) la demi-vie de la cyanazine durant la période de croissance estivale est d'environ 2 semaines. Jury, Focht, et Farmer (1987) ont attribué à la cyanazine une demi-vie de 13,5 d dans leurs expériences de modélisation.

En Saskatchewan, Smith et Walker (1989) ont étudié les pertes de cyanazine dans une argile lourde de Regina dans différentes conditions d'humidité et de température contrôlées en laboratoire. Parallèlement, ils ont évalué sur le terrain la persistance de la cyanazine dans le même type de sol. Dans l'expérience réalisée en laboratoire, ils ont ajouté de la cyanazine au sol (70 % d'argile, 25 % de silt, 5 % de sable et 4,2 % de carbone organique) à raison de 2,0 $\mu g \cdot g^{-1}$ et ils ont incubé les échantillons dans différentes conditions d'humidité et de température. Ils ont constaté que la décomposition de la cyanazine suit une cinétique d'ordre 1. La demi-vie de l'herbicide a augmenté en fonction de la baisse du degré d'humidité et de la température du sol. En laboratoire, à 20 °C, la demi-vie était de 4,8 d à la capacité de rétention (40 %) ainsi qu'à 34 % et 26 % d'humidité. À 20 % d'humidité, elle était de 7,1 d et elle s'est élevée >300 d à 8 %. À 34 % d'humidité, elle était de 2,6 d à 30 °C et elle ne s'est élevée qu'à 19 d à 5 °C. Sur le terrain, la demi-vie de la cyanazine appliquée à raison de 1,0 $kg \cdot ha^{-1}$ était d'environ 30 d; à la fin des 106 d de la saison de croissance, il restait moins de 10 % de la quantité de produit appliquée lors du traitement.

Harvey (1987) a étudié dans un sol du Wisconsin la perte d'herbicide après application suivant différentes méthodes. Il a déterminé que la biodégradation n'était pas accélérée dans un échantillon de loam silteux de Plano traité à la cyanazine à raison de 4,5 $kg \cdot ha^{-1}$ pendant 5 années consécutives. Après 10 d d'incubation à 25 °C, cet échantillon de sol contenait 34 % de la cyanazine appliquée, à raison de 4,0 $mg \cdot kg^{-1}$ dans un traitement d'essai. La perte de cyanazine était équivalente à ce qui avait été observé dans le cas de l'atrazine après incubation de 42 d.

On a aussi évalué la persistance de la cyanazine par l'étude des produits résiduaires. Brewer et Slife (1979) ont réalisé des expériences de ce genre à Urbana en Illinois : ils voulaient savoir dans quelle mesure la cyanazine pouvait causer des dommages à du soja planté en remplacement d'une culture de maïs traitée avec cet

Tableau 4. Sommaire des études sur la persistance de la cyanazine dans le sol

Lieu/type de sol (% de matières organiques; pH; taux d'humidité)	Dose (% d'la)	Profondeur des mesures dans le sol	Résidus (délai écoulé après le traitement)	Résultats et commentaires	Source
ÉTUDES SUR LE TERRAIN:					
R.-U. et France, 8 terrains d'essai, divers types de sols	2 $kg \cdot ha^{-1}$	De 0 à 10 cm	-	Demi-vie allant de 1,3 à 5,4 semaines (moyenne de 2,4 sem.). Perte de 75 % après un délai de 1,9 à 8 semaines (moyenne de 4,3 sem.).	Beynon, Bosio, et Elgar 1972.
Comté Huron, Ontario, culture de maïs, loam argileux de Perth (argile : 32 % M.O. : 4,8 % pH : 7,0)	3,3 $kg \cdot ha^{-1}$	De 0 à 6,35 cm	-	Dans le traitement de post-levée, demi-vie de moins de 2 semaines; dans le traitement de pré-levée, demi-vie d'environ 1 mois (interpolation).	Sirons, Frank, et Sawyer 1973.
Lafayette, Indiana sol de loam silteux (sable : 9 % silt : 66 % argile : 25 % M.O. : 3 % pH : 4,8 %)	2,24 et 4,48 $kg \cdot ha^{-1}$	De 0 à 7,6 cm	-	D'après des épreuves biologiques portant sur des concombres en serre, il ne restait aucun résidu phytotoxique dans le sol au bout de 90 d.	Libik et Romanowski, 1976.
Johnson, Indiana sol de sable fin (sable : 90 % argile : 6 % M.O. : 0,6 % pH : 6,3)	2,24 et 4,48 $kg \cdot ha^{-1}$	De 0 à 7,6 cm	-	Comme ci-dessus, mais d'après la courbe tracée avec les données, le produit serait plus persistant dans ce type de sol.	
Irvington, Nebraska loam argileux et silteux de Monona (sable : 12 % argile : 2,8 % M.O. : 2,9 % pH : 6,5)	9 $kg \cdot ha^{-1}$	De 0 à 40 cm	-	La cyanazine appliquée en surface n'a pas été lessivée au-delà de 5 cm de profondeur après une pluviosité de 20 cm en 54 d. D'après des expériences de lessivage sur colonne, les résidus pénétreraient jusqu'à 20 cm de profondeur dans des conditions semblables.	Majka et Lavy 1977.

Tableau 4. (suite)

Lieu/type de sol (% de matières organiques; pH; taux d'humidité)	Dose (% d'ia)	Profondeur des mesures dans le sol	Résidus (délai écoulé après le traitement)	Résultats et commentaires	Source
Ste-Anne-de-Bellevue (Québec), terrain drainé par des tuyaux (1,36 m de profondeur)					
loam sableux (sable : 84 %) silt : 9 % argile : 7 % M.O. : 3 % pH : 4,2) humidité : 15,4 % (en poids)	3,36 kg·ha^{-1} (1973) 1,79 kg·ha^{-1} (1974) 1,68 kg·ha^{-1} (1975)	De 0 à 20 cm et/ou de 0 à 40 cm	- Moins de 10 % en 12 semaines	Champs de maïs. Demi-vie estimée (d) à 10,8 ± 3,7 (1973), 24,1 ± 3,9 (1974) et 17,9 ± 3,7 (1975).	Muir et Baker 1978.
Ste-Anne-de-Bellevue (Québec), terrain drainé par des tuyaux (1,36 m de profondeur)					
loam sableux (sable : 88,7 % argile : 4,6 % O.M. : 3,0 % pH : 4,3)	2,0 kg·ha^{-1}	De 0 à 60 cm	Il est resté 9,7 % dans la couche de 0 à 60 cm(100 d)	Demi-vie de 6 d d'après les données recueillies les 15 premiers d; demi-vie de 43 d le reste de la période. Plus de 95 % des résidus se trouvaient dans la couche du sol de 0 à 20 cm. Dans l'ensemble, perte dans les eaux de drainage <0,01 % de la quantité appliquée. Concentration mensuelle moyenne maximum dans les eaux de drainage de 0,111 µg·L^{-1}.	Yoo, Muir, et Baker 1981.

herbicide et qui avait été détruite. Dans deux sols de loam silteux (teneur en matières organiques de 3,8 % et 4,5 % et pH de 6,1 et 6,2), ils ont appliqué de la cyanazine, comme traitement de préplantation et de pré-levée, à raison de 3,4 et 3,9 $kg \cdot ha^{-1}$. De 7 à 23 d après le traitement de la culture de maïs initiale, ils ont planté du soja, puis ils ont évalué les dommages. Le rendement n'a pas baissé dans une mesure significative lorsqu'ils ont planté le soja 21 d après le traitement initial.

Wilson (1988) a observé que la cyanazine, incorporée au sol à raison de 1,1 $kg \cdot ha^{-1}$ dans la couche de 5 à 8 cm de profondeur d'une culture de maïs comme traitement de préplantation, a été dommageable pour du haricot planté 30 d plus tard dans les mêmes parcelles; il a observé une baisse significative de la vigueur et du port des plants ainsi que du rendement de la culture. Il en a conclu que la dégradation microbienne et l'adsorption de l'herbicide ont été réduites parce que la température du sol était basse, que la pluviosité a été limitée et que les sols avaient une texture grossière et un pH élevé. Dans une étude en serre, Rahman et Matthews (1979) ont constaté que la cyanazine appliquée dans un traitement initial à raison de 0,50 $\mu g \cdot g^{-1}$ était encore phytotoxique pour des plants d'avoine après un délai de 37 à 44 d lorsque la teneur du sol en matières organiques était de 15,5 % ou moins.

Helling et coll. (1988) ont fait des expériences en plein champ près de Beltsville, au Maryland, pour déterminer si les techniques de culture sans travail du sol ont une influence sur la persistance de la cyanazine. Ils ont constaté que la cyanazine est moins persistante que l'atrazine et l'alachlore et qu'il n'y avait pas de produit résiduaire 1 an plus tard. Après un délai de 218 d suivant l'application initiale d'une dose de 2,24 $kg \cdot ha^{-1}$, ils ont mesuré la concentration de résidus dans différentes couches du sol : 3,2 $\mu g \cdot kg^{-1}$ dans l'horizon de 0 à 10 cm, 1,9 $\mu g \cdot kg^{-1}$ dans l'horizon de 10 à 20 cm et seulement des traces en deçà de 20 cm de profondeur (limite de détection de 0,6 $\mu g \cdot kg^{-1}$). Le jour du traitement, ils ont récupéré des plantes 79 % de la cyanazine appliquée. La demi-vie, déterminée en supposant une cinétique de dégradation d'ordre 1, était de 31 d la première année de l'étude et de 11 d la seconde année. La courte demi-vie mesurée la seconde année peut être due au fait que la température était élevée au moment du traitement. Les chercheurs ont conclu que la cyanazine était pratiquement disparue de toutes les couches du sol 40 d après le traitement.

Beynon, Stoydin, et Wright (1972a) ont appliqué de la cyanazine à raison de 2 $kg \cdot ha-1$ à cinq types de sol servant à la culture du maïs en serre. Ils ont conservé leurs échantillons de sol dans des pots de fleurs de 25 cm de diamètre et les ont arrosés tous les jours. Ils ont dosé les résidus dans la couche de 0 à 7,5 cm du sol, 28 d après la récolte du maïs et 168 d après le traitement. La concentration de résidus totaux (la cyanazine et cinq de ses métabolites) était à peu près la même dans trois des sols loameux et s'élevait en moyenne à 3380 $\mu g \cdot kg^{-1}$. Dans un sol tourbeux ayant une teneur en matières organiques de 69 % et un pH de 6,3, elle était de 5360 $\mu g \cdot kg^{-1}$. Par ailleurs, dans tous les sols, la concentration de résidus de la couche de 7,5 à 15 cm représentait 10 % de celle de la couche de 0 à 75 cm. (L'important écart entre les concentrations de résidus mesurées par cette équipe et celles que donnent Helling et coll. [1988] pourrait être dû à des différences entre les études en laboratoire et sur le terrain. Selon Hance [1984, p. 57], les expériences en laboratoire ne donnent pas toujours une bonne idée de ce qui peut se produire sur le terrain.) La concentration de cyanazine mesurée dans les plants de maïs s'élevait à 0,1 $\mu g \cdot g^{-1}$ ou moins, 19 d après le traitement du sol; la concentration de résidus totaux était de 0,02 $\mu g \cdot g^{-1}$ ou moins dans les plants échantillonnés 36 d après le traitement. D'après les résultats de dosages effectués avec une limite de détection de 0,01 $\mu g \cdot g-1$, il n'y avait aucun résidu de cyanazine détectable dans les épis de maïs; un échantillon de tige en contenait une quantité à peine détectable, soit 0,01 $\mu g \cdot g^{-1}$. La décomposition de la cyanazine a été surtout rapide dans le loam argileux et le loam sableux; elle a été plus lente dans la tourbe. Les chercheurs ont également signalé que «d'après les résultats d'expériences en plein champ menées sur des cultures de maïs traitées à la cyanazine . . . il n'y a ni résidus de cyanazine, ni produits de décomposition dans les plantes cultivées en plein champ» (Beynon, Stoydin, et Wright 1972a, p. 303).

Beynon, Bosio, et Elgar (1972) ont aussi fait une étude sur le terrain en vue de détecter la cyanazine et ses produits de dégradation dans des plantes cultivées et dans différents types de sols. Ils ont constaté que la demi-vie de la cyanazine dans la couche de 0 à 10 cm de six types de sols différents allait de 1,3 à 5 semaines, la moyenne étant de 2,4 semaines. L'herbicide (appliqué à raison de 2 $kg \cdot ha^{-1}$) n'était pas incorporé au sol

et, dans la plupart des parcelles traitées, il n'y avait pas de couverture végétale. Les sols étudiés se composaient comme suit : loam argileux et sableux, loam sableux, loam silteux, loam argileux, loam tourbeux et argile. Après 16 semaines, on a détecté des résidus de cyanazine et de métabolites de la cyanazine à une concentration de 0,07 $\mu g \cdot g^{-1}$ ou moins. De 16 à 33 semaines après le traitement, il n'y avait pas de résidus de cyanazine en quantité détectable en deçà de 10 cm de profondeur. Après des applications annuelles répétées, il ne s'est pas accumulé de résidus détectables dans le sol; il n'y avait pas de cyanazine non plus dans les plantes, de types très variés, qui ont été cultivées dans les sols traités (limite de détection de 0,01 $\mu g \cdot g^{-1}$). On en a conclu que la cyanazine et ses métabolites se dégradent facilement dans ces types de sols et que les résidus disparaissent avant la saison de croissance suivante.

Muir et Baker (1978) donnent les valeurs de la demi-vie de la cyanazine (de 11 à 24 d en été) qu'ils ont mesurées dans des champs du Québec. La dégradation se fait suivant une équation de cinétique d'ordre 1. L'U.S. EPA (1987) présente également un sommaire à ce sujet : ainsi, la demi-vie de la ^{14}C-cyanazine appliquée à raison de 5 à 10 $\mu g \cdot g^{-1}$ au sol est de 2 à 4 semaines dans du loam argileux et sableux séché à l'air, de 7 à 10 semaines dans du loam sableux, de 10 à 14 semaines dans de l'argile et de 9 semaines dans de l'argile sableuse à l'état frais (voir le tableau 5).

Eau et sédiments

On ne possède que quelques données sur ce qu'il advient de la cyanazine en milieu aquatique. Selon l'U.S. EPA (1988), la persistance de cet herbicide dans l'eau n'est pas connue et sa demi-vie en milieu aquatique reste à déterminer. La volatilisation n'est pas une voie de transformation importante (Weed Science Society of America 1983; Smith, Muir, et Grover 1982), mais on a trouvé de la cyanazine dans l'eau de pluie (Richards et coll. 1987).

Yu, Booth, et Larsen (1975) ont cherché à déterminer ce qu'il advient de la cyanazine en milieu aquatique au moyen d'un modèle. Ils ont introduit de la cyanazine marquée au ^{14}C à une dose de 0,78 $kg \cdot ha^{-1}$ à la base de plants de sorgho. Après 35 d, ils ont mesuré une concentration de 3,21 $\mu g \cdot L^{-1}$ dans l'eau du microcosme. La radioactivité de l'eau était due aux composés suivants : 18 % de cyanazine, 60 % de cyanazine N-déséthylée (10,75 $\mu g \cdot L^{-1}$), 0,8 % de cyanazinamide (0,14 $\mu g \cdot L^{-1}$), 0,3 % de cyanazinamide N-déséthylé (0,06 $\mu g \cdot L^{-1}$), 1,2 % de métabolites polaires inconnus et 19 % de métabolites non extractibles à l'éther. La demi-vie de la cyanazine dans ce modèle était donc inférieure à 35 d. La dégradation de l'anneau triazinique en CO_2 s'est opérée lentement dans l'eau, comme l'a dénoté la persistance de la radioactivité.

Metcalf et Sanborn (1975) ont étudié le comportement de la cyanazine dans le même microcosme : leurs observations indiquent que la cyanazine est dégradable; ils n'ont trouvé de résidus que dans la plante aquatique *Elodea* et n'en ont détecté aucun, ni non plus de produits de dégradation, dans les tissus du poisson *Gambusia affinis* et de l'escargot *Physa*. Ils en ont conclu que la cyanazine ne devrait pas s'accumuler dans les chaînes alimentaires aquatiques si l'on continuait de s'en servir.

Muir (1990) cite une étude faite en laboratoire (Roberts 1974) dans laquelle de la cyanazine a été introduite dans un microcosme aquatique constitué des sédiments de fond d'un étang, d'eau et de plantes. La concentration initiale de cyanazine dans l'eau était de 60 $\mu g \cdot L^{-1}$, et la température du système allait de 10 °C à 20 °C. La demi-vie de la cyanazine dans l'eau a été évaluée à 14 d, mais la dégradation de l'herbicide s'est faite plus lentement dans les sédiments, milieu où la demi-vie de l'herbicide était supérieure à 28 d. Le principal produit de dégradation était un dérivé d'acide hydroxycarboxylique. Le délai nécessaire à la disparition de 90 % de la cyanazine a été estimé à environ 12 semaines dans l'eau et à plus de 12 semaines dans les sédiments.

ANALYSE

Sources d'approvisionnement en eau potable

Recommandation

Lors de l'élaboration des recommandations sur la qualité des réserves d'alimentation publique en eau potable, Santé et Bien-être social Canada (1989) a proposé une concentration maximale admissible provisoire (CMAP) de 10 $\mu g \cdot L^{-1}$ relativement à la cyanazine. Cette valeur a été citée par le ministère de l'Environnement de l'Ontario (MEO 1987a, 1987b) et par le ministère de l'Agriculture et de l'Alimentation de l'Ontario (Ripley, Clegg, et Frank 1986). Pour la déterminer, on s'est servi des données recueil-

Tableau 5 . Sommaire des données recueillies sur la dégradation de la cyanazine dans le sol, les sédiments et l'eau

Mécanisme	Dans le sol et les sédiments	Dans l'eau
Photolyse	- perte minime sur le terrain [1]	- aucune donnée
Oxydation	- aucune donnée	- aucune donnée
Métabolisme aérobie	- principal mécanisme de dégradation [1][2][3][4][5][6] - principaux métabolites: cyanazinamide acide cyanazinique atrazine désisopropylée [2]	- principal mécanisme de dégradation - même processus que dans le sol - dégradation microbienne lente dans l'eau [7][8] - principaux métabolites: cyanazine N-déséthylée cyanazinamide cyanazinamide N-déséthylé[9]
Métabolisme anaérobie	- aucune donnée	- aucune donnée
Volatilisation	- perte minime[1]	- non volatil [7][8]
Mobilité	- peu lessivable [10][11][12][13][14][15][16][17] - concentrations peu élevées dans les eaux de ruissellement [16][17][18]	
Adsorption/désorption	- liées à la teneur en argile et en matières organiques K_d = 3,4-4,6[10]	
Persistance	$t_{1/4}$ = 11,24 d[13] 2-14 semaines, selon le type de sol[19] 1-5 semaines[4] 2-4 semaines[2] 2 semaines[1]	$t_{1/4}$ = <35 d[9] 14 d[20]

[1] Weed Science Society of America 1983.
[2] Sirons, Frank, et Sawyer 1973.
[3] Worthing et Walker 1987.
[4] Beynon, Bosio, et Elgar 1972.
[5] Beynon, Stoydin, et Wright 1972a.
[6] Beynon, Stoydin, et Wright 1972b.
[7] Smith, Muir, et Grover 1982.
[8] Muir 1990.
[9] Yu, Booth, et Larsen 1975.
[10] Majka et Lavy 1977.
[11] Yoo, Muir, et Baker 1981.
[12] Muir et Baker 1976.
[13] Muir et Baker 1978.
[14] Helling et coll. 1988.
[15] Isensee et coll. 1988.
[16] Johnson et Baker 1982.
[17] Johnson et Baker 1984.
[18] Leonard, Langdale, et Fleming 1979.
[19] U. S. EPA 1987.
[20] Roberts 1974.

lies sur la dose journalière négligeable (DJN) auxquelles on a appliqué un facteur représentant la dose absorbée au cours de la vie entière par une personne de 70 kg. Pour calculer la DJN, qui s'élève à 0,0013 $mg \cdot kg^{-1}$ (poids corporel) par jour, on a employé une dose sans effet délétère observable (DSED) de 1,25 $mg \cdot kg^{-1}$ (poids corporel) par jour, déterminée par une étude de 13 semaines portant sur des rats (données inédites de Santé et Bien-être social Canada), qu'on a divisée par un facteur d'incertitude de 1000. Cette évaluation était basée sur les effets toxiques observés chez les rats recevant des doses élevées, soit la baisse du poids des reins chez les mâles et l'augmentation du poids du foie chez les femelles. L'U.S. EPA (1987) s'est servi de la DSED á court terme de 1,0 $mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$, établie d'après les effets tératogènes observés chez le lapin, pour recommander sur une base de 1 et 10 d une valeur de 100 $\mu g \cdot L^{-1}$ pour un enfant de 10 kg. Dans l'étude réalisée à cette fin, on a administré par voie orale à des lapins de 7 à 11 mois de la cyanazine de qualité technique préparée en gélatine, à des doses de 0,1, 2 ou 4 $mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$ depuis le jour 6 de la gestation jusqu'au jour 18 (U.S. EPA 1987). Avec les doses de 2 et 4 $mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$, on a observé des effets toxiques touchant l'organisme maternel, notamment l'anorexie, la perte de poids, la mort et l'avortement, ainsi que des effets tératogènes chez les petits. La DSED, déterminée d'après les effets touchant l'organisme maternel et le développement, a été évaluée à 1,0 $mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$. Pour ce qui est de la consommation au cours de la vie entière, l'U.S. EPA (1987) a déterminé une concentration de 9,0 $\mu g \cdot L^{-1}$ « lifetime health advisory ». Pour calculer cette valeur, on s'est servi de la DSED évaluée lors d'une étude de 2 ans portant sur des chiens (1,25 $mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$). Dans cette étude, on a administré pendant 2 ans de la cyanazine de qualité technique (0,625, 1,25 ou 5 $mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$) préparée en gélatine à des beagles de 4 à 6 mois. Souvent, les animaux recevant la dose élevée vomissaient au cours de l'heure suivant le traitement, effet qui s'accompagnait d'une réduction du taux de croissance et de protéines sériques (U.S. EPA 1987). Il est donc ressorti que la DSED était de 1,25 $mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$.

Aucun cas d'empoisonnement humain à la cyanazine n'a été signalé (National Academy of Science 1977). Les documents dont on a fait la revue ne contenaient aucun renseignement concernant les effets de la cyanazine sur la santé humaine (U.S. EPA 1987). Néanmoins, l'U.S. EPA (1986, 1988) a réinscrit la cyanazine sur la liste des composés chimiques d'usage restreint parce qu'on en a trouvé dans les eaux souterraines et que, chez au moins deux espèces animales (le lapin et le rat), elle peut avoir une action tératogène et des effets toxiques touchant le développement (U.S. EPA 1987).

Concentrations dans l'eau potable

En 1985 et 1986, le ministère de l'Environnement de l'Ontario a fait des relevés détaillés dans des installations municipales d'adduction et des puits de propriétés privées (MEO 1987a, 1987b). En 1985, on a contrôlé huit installations municipales et analysé 121 échantillons d'eau brute et 111 échantillons d'eau traitée. L'analyse n'a donné de résultat positif que dans un seul cas : on a trouvé de la cyanazine, à une concentration de 0,3 $\mu g \cdot L^{-1}$, dans un échantillon d'eau brute provenant des installations municipales de Dresden, sur la rivière Sydenham dans le sud-ouest de l'Ontario. Aucun échantillon d'eau traitée ne contenait de cyanazine. On a aussi fait des prélèvements dans 351 puits de propriétés privées en 1985 et, en tout, on a analysé 1881 échantillons; on a trouvé de la cyanazine dans 17 puits, à une concentration maximum de 4,0 $\mu g \cdot L^{-1}$. La plupart des puits où la recherche de cyanazine a donné des résultats positifs (12 sur 17) se trouvaient dans le sud-ouest de l'Ontario. Les chercheurs ont toutefois souligné le fait que les 351 puits contrôlés n'avaient pas été choisis au hasard, mais bien parce qu'il était possible qu'ils soient contaminés par des pesticides étant donné qu'il s'agissait de puits peu profonds situés dans des terres agricoles au sol sableux qui avaient été contaminées auparavant. On a conclu qu'en grande partie, la contamination était due au fait que les puits étaient mal situés et mal construits, que des eaux de ruissellement s'y étaient écoulées et que des pesticides y avaient été déversés.

Lors du relevé de 1986, on a échantillonné toutes les semaines 37 puits d'usage domestique et 5 puits municipaux approvisionnés en eau souterraine dans des régions de culture intensive de maïs et de fève soja, dans le sud de l'Ontario. On n'a détecté de cyanazine dans aucun des échantillons d'eau souterraine (limite de détection de 0,1 $\mu g \cdot L^{-1}$). On a aussi analysé les réserves d'eau de surface. Pour ce faire, on a prélevé 422 échantillons d'eau de surface brute dans 25 installations d'adduction municipales différentes : on a détecté de la cyanazine dans 34 échantillons, provenant de 13 installations. Les concentrations mesurées allaient

de <0,08 $\mu g \cdot L^{-1}$ (traces) à 6,8 $\mu g \cdot L^{-1}$; la valeur la plus élevée a été mesurée à Dresden. Sur 150 échantillons d'eau traitée prélevés dans 18 installations d'adduction, 21, provenant de 6 usines de traitement différentes, contenaient de la cyanazine. Les concentrations allaient de <0,13 $\mu g \cdot L^{-1}$ à 8,8 $\mu g \cdot L^{-1}$; la valeur la plus élevée a été mesurée à Dresden (MEO 1987b). C'est généralement en juin, juillet et août que les concentrations de pesticides étaient le plus élevées dans les eaux de surface brutes.

En février et juillet 1986, le ministère de l'Environnement du Québec a fait des prélèvements dans les réserves d'eau potable de 18 municipalités du Québec (regroupant 55 % de la population alimentée en eau de surface) (Quebec survey 1987). On a recherché divers types de contaminants dans les échantillons d'eau brute et d'eau traitée. On n'a trouvé que trois pesticides : atrazine, simazine et cyanazine. Les concentrations de cyanazine mesurées étaient inférieures à la norme de 0 $\mu g \cdot L^{-1}$ recommandée par Santé et Bien-être social Canada (Santé et Bien-être social Canada 1989), mais on ne précise pas leur valeur exacte, ni celle des limites de détection.

D'après Santé et Bien-être social Canada (données inédites), on a trouvé de la cyanazine dans 9 échantillons sur un ensemble de 1128 échantillons (0,80 %) provenant de réserves d'eau municipales ou privées du Québec (1986), de l'Ontario (de 1979 à 1986) et de l'Alberta (de 1978 à 1986). Les limites de détection allaient de 0,025 à 1,0 $\mu g \cdot L^{-1}$ et les concentrations de cyanazine mesurées, de <0,1 $\mu g \cdot L^{-1}$, au Québec, à 4,0 $\mu g \cdot L^{-1}$, en Ontario. Comme la concentration maximum est la même que celle du MEO (1987a), on s'est probablement basé sur les mêmes données dans les deux cas.

Élimination par traitement de l'eau

Wnuk et coll. (1987) ainsi que Baker (1985) ont conclu que les installations de traitement classiques ne sont pas complètement efficaces pour l'élimination des concentrations d'herbicides à base de triazine, notamment de la cyanazine. En Ohio, Baker (1985) a trouvé de la cyanazine dans l'eau traitée distribuée par le réseau d'alimentation public, à une concentration comparable à celle mesurée dans l'eau de la rivière après des pluies. Miltner et coll. (1988) ont observé dans trois usines de traitement complet que les processus classiques de clarification, adoucissement et chloration sont sans effet pour l'élimination de la cyanazine de l'eau. Lors de ses relevés, le MEO (MEO 1987b) a trouvé de la cyanazine dans des eaux brutes et des eaux traitées provenant d'installations d'adduction municipales.

Selon l'U.S. EPA (1987) par contre, on peut éliminer la cyanazine de l'eau potable avec du charbon activé granulaire. En outre, d'après le MEO (1987a), le charbon activé en poudre (CAP), à une dose de beaucoup supérieure à celle qu'on utilise habituellement pour éliminer le goût et l'odeur, devrait abaisser la concentration d'herbicides dans l'eau potable. Le MEO a donc recommandé d'augmenter la dose de CAP à une valeur de 40 à 50 $\mu g \cdot L^{-1}$ avant, pendant et immédiatement après les pluies afin de réduire la concentration d'herbicides dans l'eau traitée (MEO 1987b).

Organismes aquatiques d'eau douce

Bioaccumulation

La cyanazine ne semble pas s'accumuler en milieu aquatique. Dans les études en microcosme aquatique dont il a été question plus haut, Yu, Booth, et Larsen (1975) ont constaté que ni la cyanazine ni ses métabolites ne sont bioamplifiés dans le réseau alimentaire. Après 35 d dans le microcosme (la concentration initiale n'a pas été mesurée), les concentrations de cyanazine et des métabolites de la cyanazine dans les organismes exposés s'élevaient aux valeurs suivantes : algue (*Oedogonium cardiacum*), 1,3 $\mu g \cdot g^{-1}$; crabe (*Uca minax*), 0,52 $\mu g \cdot g^{-1}$; *Daphnia magna*, 0,04 $\mu g \cdot g^{-1}$; *Elodea canadensis*, 0,65 $\mu g \cdot g^{-1}$; gambusie (*Gambusia affinis*), 0,05 $\mu g \cdot g^{-1}$; larves de moustique, 0,1 $\mu g \cdot g^{-1}$; escargot, 0,11 $\mu g \cdot g^{-1}$. Ces résultats indiquent que la cyanazine ne s'est pas concentrée dans les niveaux élevés de la chaîne trophique. Roberts et coll. (1979) n'ont pas trouvé de résidus de cyanazine dans des homogénats de spécimens entiers de barbotte brune (*Ictalurus nebulosus*), alose à gésier (*Dorosoma cepedianum*) et marigane noire (*Poxomis nigromaculatis*) prélevés dans le bassin versant de Hillman Creek en Ontario en 1974. Cependant, sur 360 échantillons d'eau provenant de cette région, seulement 2 contenaient de la cyanazine en quantité détectable (c.-à-d. >0,02 $\mu g \cdot L^{-1}$). Leung, Bulkley, et Richard (1981) ont montré que la cyanazine est rapidement éliminée chez les poissons qui y sont exposés; par ailleurs, on a détecté de la cyanazine dans les eaux de la rivière Des Moines et du réservoir de Saylorville à une concentration moyenne de 0,09 $\mu g \cdot L^{-1}$, mais on

n'a trouvé aucun résidu dans des échantillons constitués de spécimens entiers des sept espèces de poisson de zone tempérée locales (limite de détection d'environ 10 $\mu g \cdot kg^{-1}$).

Sanborn (1974) a étudié la bioaccumulation de cyanazine dans un microcosme terrestre et aquatique. Le modèle utilisé simulait un étang de ferme entouré d'un bassin versant dont les terres avaient été traitées au Bladex^R radiomarqué, à raison d'environ 1,12 $kg \cdot ha^{-1}$. Il a observé qu'il s'est accumulé de la cyanazine dans la monocotylédone *Elodea* à une concentration de 0,621 $\mu g \cdot g^{-1}$, tandis que chez le crabe *Uca manelensis* il s'est accumulé de la cyanazine N-déséthylée à une concentration de 0,172 $\mu g \cdot g^{-1}$ au bout de 33 d. Chez aucun des autres organismes étudiés (l'algue verte filamenteuse *Oedogonium cardiacum*, *Daphnia magna*, la gambusie *Gambusia affinis*, les larves de moustique et un escargot *Physa*) il n'a trouvé de résidus de cyanazine ou de métabolites identifiables. Chez tous les organismes toutefois, il a détecté de la radioactivité due à des composés extractibles à des valeurs allant d'environ 0,02 $\mu g \cdot g^{-1}$, chez *Daphnia*, à 0,629 $\mu g \cdot g^{-1}$, chez *Elodea*. La radioactivité due à la présence de composés non extractibles avait une valeur moyenne de 48 %, ce qui signifie qu'une partie considérable de la cyanazine s'était dégradée dans l'écosystème. À la fin de l'expérience, la concentration de cyanazine et de cyanazine N-déséthylée dans l'eau s'élevait d'après les calculs à 3,2 $\mu g \cdot L^{-1}$ et 10,7 $\mu g \cdot L^{-1}$ respectivement. Étant donné ces valeurs, le facteur de bioaccumulation de la cyanazine dans la plante aquatique serait de 193,5, et, dans le cas de la cyanazine N-déséthylée chez le crabe, de 16,1. Outre ces données, on ne possède que des renseignements limités sur le potentiel de bioaccumulation de la cyanazine. À en juger par la valeur du log K_{ow} (tableau 1) qu'on lui attribue, la cyanazine n'aurait pas un grand potentiel de bioaccumulation. Selon les prévisions de Kenaga (1980), qui s'est servi de la solubilité dans l'eau et du coefficient de sorption du carbone organique, les facteurs de bioconcentration de la cyanazine seraient de 10–34, valeurs qui concordent avec les quelques données fournies sur la question dans les publications.

Toxicité pour les organismes aquatiques

Lorsqu'on s'intéresse à la toxicité de la cyanazine en milieu aquatique, on considère généralement la phytotoxicité qu'exerce ce produit par inhibition de la photosynthèse. Comme ce mode d'action est fondamental, la plus grande partie des renseignements publiés sur les effets toxiques de la cyanazine ont trait à son action sur les macrophytes aquatiques et les algues.

Phytoplancton

On trouvera au tableau 6 un sommaire des renseignements recueillis sur la toxicité aiguë de la cyanazine pour les organismes aquatiques. Les algues semblent être les organismes aquatiques les plus sensibles parmi ceux qu'on a étudiés. Foy et Hiranpradit (1977) ont constaté qu'à une concentration allant de 0,052 $mg \cdot L^{-1}$ à 0,208 $mg \cdot L^{-1}$, la cyanazine a stimulé la production chlorophyllienne chez *Chlamydomonas reinhardtii* (dans une proportion d'environ 123 %, 139 % et 35 %, respectivement) par rapport au témoin, tandis qu'à 0,416 $mg \cdot L^{-1}$ et 0,832 $mg \cdot L^{-1}$, la teneur en chlorophylle s'est abaissée de 40,8 % et 80,3 % respectivement. Par ailleurs, la production de chlorophylle d'une culture de *Chlorella* traitée à la cyanazine a baissé de 35,8 % à une concentration de 0,208 $mg \cdot L^{-1}$ et de 80,2 % à une concentration de 0,416 $mg \cdot L^{-1}$. Les chercheurs, constatant que l'analyse du ralentissement de croissance leur posait des problèmes, ont jugé que la teneur en chlorophylle était la seule mesure utile de la toxicité de la cyanazine.

Aly, Shehata, et Farag (1984) ont fait une épreuve de biotoxicité au moyen d'une culture en continu de l'algue verte d'eau douce *Scenedesmus quadricauda* à laquelle ils ont administré des doses croissantes de cyanazine pendant des périodes allant de 17 à 22 d. La croissance (évaluée d'après la teneur en chlorophylle-a) a été inhibée pendant 14 d aux concentrations d'herbicides de 0,01 à 0,02 $mg \cdot L^{-1}$, après quoi elle a repris. À 0,04 $mg \cdot L^{-1}$, la croissance s'est arrêtée pendant toute la durée de l'expérience (20 d). La teneur finale en chlorophylle de cette dernière culture représentait environ 90 % de celle de la culture témoin au bout de 20 d.

Invertébrés et poissons

La cyanazine est modérément toxique pour les poissons d'eau douce et les invertébrés aquatiques (U.S. EPA 1988) (voir le tableau 6). La CL_{50} de 96 h la plus basse qu'on ait mentionnée pour un poisson est de 4,8 $mg \cdot L^{-1}$ et s'applique à l'espèce d'eau douce de l'Inde *Labeo rohita* (Dad et Tripathi 1980). Pour les larves du moucheron *Chironomus tentans*, elle est de 6,6 $mg \cdot L^{-1}$ et pour le gammare d'eau douce *Gammarus fasciatus*, elle est de

Table 6. Toxicité aiguë de la cyanazine pour les organismes aquatiques

Espèce	Conditions	Temp. (°C)	pH	Dureté (mg $CaCO_3 \cdot L^{-1}$)	Préparation (% d'la)	CL_{50}/CE_{50}	Source
Poisson d'eau douce (*Labeo rohita*)	statiques, non mesurées	24, 5-25,2	8,3	230	concentrations d'ingrédient actif	CL_{50} 24 h = 19,5 mg·L^{-1} 48 h = 8,6 mg·L^{-1} 96 h = 4,8 mg·L^{-1}	Dad et Tripathi 1980.
Poisson d'eau douce (*Mystus vittatus*)	"	"	"	"	"	CL_{50} 24 h = 62,6 mg·L^{-1} 48 h = 45,7 mg·L^{-1} 96 h = 30,8 mg·L^{-1}	
Poisson d'eau douce (*Cirrhinus mrigala*)	–	–	–	–	–	CL_{50} de 96 h = 6,3 mg·L^{-1}	Rao et Dad 1979.
Poisson d'eau douce (*Soratherodon mossambicus*)	–	–	–	–	–	CL_{50} de 96 h = 11,3 mg·L^{-1}	
Poisson d'eau douce (*Rasbora heteromorpha*)	–	–	–	–	–	CL_{50} de 48 h = 10 mg·L^{-1}	Worthing et Walker 1987.
Poisson d'eau douce (*Cyprinodon variegatus*)	–	–	–	–	–	CL_{50} de 48 h = 18 mg·L^{-1}	
Poisson d'eau douce truite arc-en-ciel (*Salmo gairdneri*)	statiques	13	7,1	44	80 % p.m.*	CL_{50} de 96 h = 9 mg·L^{-1} (de 5,6 à 14,6)	Mayer et Ellersieck 1986.
Poisson d'eau douce Tête-de-boule (*Pimephales promelas*)	statiques	18	7,1 à 7,4	44 à 272	–	CL_{50} de 96 h de 16,3 à 21,3 mg·L^{-1}	Johnson et Finley 1980.
Poisson d'eau douce Barbue de rivière (*Ictalurus punctatus*)	statiques	18	7,1	44	–	CL_{50} de 96 h de 10,4 à 17,4 mg·L^{-1}	Mayer et Ellersieck 1986.

* poudre mouillable

Tableau 6. (suite)

Espèce	Conditions	Temp. (°C)	pH	Dureté (mg $CaCO_3 \cdot L^{-1}$)	Préparation (% d'la)	CL_{50}/CE_{50}	Source
Poisson d'eau douce							
Crapet arlequin (*Lepomis macrochirus*)	statiques	18	7,1	44	80 % p.m.	CL_{50} de 96 h = 20,3 $mg \cdot L^{-1}$	Mayer et Ellersieck 1986.
	statiques	18	7,4	272		CL_{50} de 96 h = 18-21 $mg \cdot L^{-1}$	
Invertébré d'eau douce							
Larve de moucheron (*Chironomus tentans*)	statiques, non mesurées	24,5-25,2°C	8,3	230	concentrations d'ingrédient actif	CL_{50} de 48 h = 6,6 $mg \cdot L^{-1}$	Dad et Tripathi 1980.
Cladocère (*Daphnia magna*)	statiques, non mesurées, observation de l'immobilisation	20 °C	6,8 à 7,8	32-76		CL_{50} de 48 h = 84 $mg \cdot L^{-1}$ (moyenne géométrique de 6 âges différents; pas de corrélation marquée avec l'âge).	Nebeker et coll. 1986.
Amphipode d'eau douce							
Gammare (*Gammarus fasciatus*)	statiques	15	7,4	272	100% (Produit de qualité technique)	CL_{50} de 96 h = 2,0 $mg \cdot L^{-1}$	Johnson et Finley 1980.
Algue verte (*Chlamydomonas reinhardtii*)	statiques, non mesurées	-	-	-	-	À 0,052, 0,104 et 0,208 $mg \cdot L^{-1}$, stimulation de la production chlorophyllienne par rapport au témoin (+123,4 %, +138,9 % et +35,2 %, respectivement). À 0,416 $mg \cdot L^{-1}$, inhibition de la production chlorophyllienne (-40,8 %), à 0,832 $mg \cdot L^{-1}$ inhibition de 80,3 %.	Foy et Hiranpradit 1977.

Tableau 6. (suite)

Espèce	Conditions	Temp. (°C)	pH	Dureté (mg $CaCO_3 \cdot L^{-1}$)	Préparation (% d'la)	C L_{50}/CE_{50}	Source
Algue verte (*Chlorella* sp.)	statiques, non mesurées	-	-	-	-	À 0,052 et 0,104 $mg \cdot L^{-1}$, stimulation de la production chlorophyllienne par rapport au témoin (+71,6 % et +77,8 % respectivement) À 0,208 $mg \cdot L^{-1}$, inhibition (c.-à-d., baisse de la production chlorophyllienne de 35,8 %) À 0,416 $mg \cdot L^{-1}$, baisse de 80,2 %.	Foy et Hiranpradit 1977.

2,0 $mg \cdot L^{-1}$. Misra et Saxena (1985) ont conclu que la cyanazine est plus toxique pour les poissons que la simazine, mais ne donnent que la valeur en jours des CL_{50} qu'ils ont estimées. Pour le poisson d'eau douce de l'Inde *Nemoria esthamus*, ils ont déterminé que la CL_{50} en conditions statiques est atteinte au bout de 70 d, à une concentration de cyanazine de 10 $mg \cdot L^{-1}$, et au bout de 87 d, à une concentration de 0,10 $mg \cdot L^{-1}$.

Recommandation

On ne dispose que de renseignements limités sur la toxicité, le devenir et la persistance de la cyanazine en milieu aquatique. Comme on l'a déjà dit précédemment, la cyanazine est modérément toxique pour les poissons d'eau douce. Dans les eaux de surface et les eaux du sous-sol où ce composé est présent par suite du traitement de cultures, les concentrations sont faibles. Par ailleurs, d'après les données recueillies, la demi-vie de la cyanazine dans l'eau devrait être inférieure à un mois, mais l'on ne sait rien de la persistance des résidus dans les sédiments (U.S. EPA 1988). Rien n'indique qu'il y ait bioaccumulation de cyanazine jusqu'à des niveaux élevés. L'exposition due à la contamination de l'eau des régions agricoles est généralement de courte durée et suit l'application du produit au sol. On ne peut cependant écarter la possibilité d'une exposition chronique par suite de la contamination des sédiments (Muir 1990).

Il s'est fait plusieurs études sur la létalité aiguë de la cyanazine pour les poissons et les invertébrés. Les données sont toutefois limitées en ce qui concerne les plantes aquatiques et les effets sublétaux. Il semble que l'algue verte *Chlorella* soit l'organisme aquatique le plus sensible. Dans une épreuve en conditions statiques, un apport de cyanazine de 0,208 $mg \cdot L^{-1}$ a déterminé une baisse de 35 % de la teneur en chlorophylle cellulaire (Foy et Hiranpradit 1977). Étant donné que l'on ne dispose que de données limitées sur ce qu'il advient de la cyanazine en milieu aquatique, on a appliqué un facteur de sécurité de 0,01 à cette concentration minimum à effet observable (CME) (CCMRE 1987). La concentration proposée pour la protection de toutes les formes de vie aquatique d'eau douce serait donc de 2 $\mu g \cdot L^{-1}$. La CL_{50} de 96 h la plus basse parmi les valeurs données au tableau 6 est de 2,0 $mg \cdot L^{-1}$; elle s'applique à l'amphipode d'eau douce *Gammarus fasciatus* (Johnson et Finley 1980). La recommandation assurerait donc aussi la protection de ces invertébrés sensibles en plus des poissons étudiés. Cependant, étant donné qu'on ne dispose que de données limitées sur ce qu'il advient de la cyanazine en milieu aquatique, qu'on ne sait rien de sa toxicité chronique et que les renseignements recueillis sur sa phytotoxicité sont fragmentaires, la recommandation concernant la flore et la faune aquatiques est provisoire.

Utilisations agricoles

Eau d'abreuvement des animaux d'élevage

Toxicité pour les animaux d'élevage et le biote associé

On trouvera au tableau 7 un sommaire des données recueillies sur la toxicité aiguë et chronique de la cyanazine pour diverses espèces de mammifères et d'oiseaux. D'après les renseignements dont on dispose, la cyanazine serait modérément toxique dans les cas d'exposition par voie orale ou cutanée.

Toxicité aiguë et chronique, pouvoir cancérogène et tératogène—Selon l'U.S. EPA (1988), les résultats des études menées sur le pouvoir oncogène de la cyanazine ne sont pas concluants et il n'y a aucune donnée quant à son pouvoir mutagène et à son immunotoxicité. Dans le rapport inédit qu'un fabricant a présenté à l'U.S. EPA (U.S. EPA 1987), on signale qu'au cours d'une étude de 2 ans portant sur des souris, la cyanazine n'a pas eu d'action cancérogène. L'herbicide, incorporé à la ration alimentaire à raison de 150 $mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$, n'a provoqué aucune tumeur, bien que la DSED soit évaluée à 7,5 $mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$ d'après la toxicité systémique. Enfin, la cyanazine n'a pas eu d'effets mutagènes dans des épreuves *in vivo* portant sur *Drosophila melanogaster*, ni dans un test d'Ames (données inédites de Santé et Bien-être social Canada, sans précisions sur les concentrations utilisées).

La cyanazine peut être tératogène, mais faiblement (U.S. EPA 1986). D'après des études de tératologie, la dose sans effet observable (DSE), déterminée par l'ophthalmie chez le rat Fisher, s'élève à 10 $mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$; elle peut être inférieure à 1 $mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$ si on la mesure d'après les hernies d'origine hépatique (anomalies du diaphragme causées par une excroissance du foie) (U.S. EPA 1988; Wnuk et coll. 1987). Enfin, la DSE, évaluée d'après les effets sur la croissance, s'élève à 3 $mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$ pour le rat; pour le lapin, elle est évaluée à 1 $mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$ d'après les effets toxiques sur l'organisme maternel et foetal.

Tableau 7. Toxicité aiguë et chronique de la cyanazine pour diverses espèces de mammifères et d'oiseaux

Espèce	Voie	Paramètre(unités)	Toxicité
Aiguë			
Rat	orale	DL_{50} [$mg \cdot kg^{-1}$ (poids corporel)]	149 à 380
Souris	orale	DL_{50} [$mg \cdot kg^{-1}$ (poids corporel)]	380
Rat	cutanée	DL_{50} [$mg \cdot kg^{-1}$ (poids corporel)]	>1000
Lapin	cutanée	DL_{50} [$mg \cdot kg^{-1}$ (poids corporel)]	>2000
Caille	orale	DL_{50} [$mg \cdot kg^{-1}$ (poids corporel)]	400
Colvert	orale	DL_{50} [$mg \cdot kg^{-1}$ (poids corporel)]	>2000
Lapin	orale	DL_{50} [$mg \cdot kg^{-1}$ (poids corporel)]	141
Oiseau domestique	orale	DL_{50} [$mg \cdot kg^{-1}$ (poids corporel)]	750
Rat	inhalation	CL_{50} [$mg \cdot kg^{-1}$ (poids corporel)]	>2,28
Chronique			
Rat	orale	reproduction, 3 générations	1,35 $mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$
Chien	orale	2 ans, DSED	1,25 $mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$
Souris	orale	2 ans, DSED	7,5 $mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$

Sources: U.S. EPA 1987, 1988; Worthing et Walker 1987; Weed Science Society of America 1983; Walker et coll. 1974.

Dans une publication de l'U.S. EPA (*Health Advisory*, 1987), on présente les résultats d'expériences d'exposition à la cyanazine. Dans une expérience à court terme, on a administré par voie orale à des rats de 5 mois une dose unique d'une préparation de cyanazine à 75 % en poudre mouillable : on a mesuré une DSED maximum de 1 $mg \cdot kg^{-1}$ à des concentrations de 1, 5 ou 25 $mg \cdot kg^{-1}$. Les taux de protéines et de potassium sériques ont augmenté à la dose la plus élevée, et l'osmolalité sérique s'est élevée à 5 $mg \cdot kg^{-1}$. Dans une étude de 4 semaines portant sur la toxicité orale de la cyanazine, des rats ont reçu des rations alimentaires contenant cet herbicide à une concentration de 0,05, 0,5 ou 5 $mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$, ce qui a déterminé une baisse du poids corporel et de la consommation d'aliments; la concentration minimum à effet observable (CME) a été évaluée à 0,05 $mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$. Par ailleurs, dans une étude de 13 semaines portant sur des beagles de 5 à 7 mois qui ont reçu de la cyanazine par voie orale à une concentration de 1,5, 5 ou 15 $mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$, on a observé des vomissements chez les sujets traités; la DSED a été évaluée à 5 $mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$. Chez des rats suivis 13 semaines, la DSED allait de 0,05 $mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$, d'après l'augmentation du poids du foie chez les femelles, à 1,25 $mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$, d'après la baisse du poids des reins chez les mâles. Dans une expérience d'exposition de 2 ans, on a déterminé une DSED de 1,25 $mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$ pour des chiens et de 7,5 $mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$ pour des souris. Chez les chiens de cette étude, une dose de 5 $mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$ a causé des vomissements et entraîné le ralentissement de la croissance ainsi que la baisse du taux de protéines sériques. Par ailleurs, au nombre des effets observés chez les souris ayant reçu la dose de 37,5 $mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$, mentionnons l'augmentation de la mortalité des femelles et l'accroissement du poids relatif du cerveau et du foie.

On a aussi étudié la reproduction de trois générations de rats dont les rations alimentaires comportaient de la cyanazine à une concentration de 0,15, 0,45, 1,35 et 4,05 $mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$: le produit n'a eu aucun effet significatif sur les paramètres de la reproduction, mais la DSED, déterminée d'après la toxicité s'exerçant sur l'organisme maternel et le développement foetal, s'élevait à environ 1 $mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$. Chez des rates gravides ayant reçu des rations enrichies à la cyanazine à une concentration de 5, 25 ou 75 $mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$ du jour 6 au jour 15 de la gestation, la DSED évaluée d'après la toxicité s'exerçant sur l'organisme maternel ou sur le développement était inférieure à 5 $mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$ (la plus faible des doses étudiées), tandis que la DSED déterminée d'après les effets tératogènes était de 5 $mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$. Dans tous les groupes traités, on a observé chez les rates une baisse du poids corporel et de la consommation d'aliments à toutes les doses ainsi que des changements aux points d'ossification squelettique chez les petits. Par contre, chez des rats Sprague-Dawley exposés à des doses de cyanazine atteignant 30 $mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$, il ne s'est manifesté aucun signe de toxicité touchant l'organisme maternel ou le développement.

La cyanazine a un faible pouvoir toxique par voie cutanée (voir le tableau 7). À 100 g, elle a déterminé une légère irritation des yeux chez des lapins et à 200 mg, une faible irritation cutanée. Un test de sensibilisation cutanée chez des cobayes a donné des résultats négatifs (U.S. EPA 1987). On ne donne aucun autre détail sur la question.

La cyanazine est rapidement absorbée dans le tube digestif chez les animaux. Chez les rats, elle est métabolisée principalement par un processus de N-déséthylation suivi d'une conjugaison avec du glutathion dans le foie et formation ultérieure d'acides mercapturiques éliminés dans l'urine (Crayford et Hutson 1972). Crayford et Hutson (1972) signalent que les valeurs de la DL_{50} des métabolites de la cyanazine dépassent 1000 $mg \cdot kg^{-1}$ chez le rat. Walker et coll. (1974) ont également démontré par des études de la toxicité aiguë et à long terme que les principaux métabolites de la cyanazine [la 2-(1-carboxy-1-méthyl-éthylamino)-4-éthylamino-6-hydroxy-1,3,5-triazine (DW 4385 II) et la 2-amino-4-(1-carboxy-1-méthyléthylamino)-6-hydroxy-1,3,5-triazine (DW 4394 III)] sont moins toxiques pour le rat que la cyanazine même. Chez les mammifères, la cyanasine est métabolisée et éliminée assez rapidement. Selon l'U.S. EPA (1987), on a pu constater par la mesure de l'excrétion urinaire, fécale et biliaire que de la cyanazine marquée au ^{14}C était éliminée dans une proportion de 80 % à 98 % en 4 d chez des rats et des chiens et en 21 d chez des vaches (après administration de doses initiales de 1 à 4 $mg \cdot kg^{-1}$ aux rats, de 0,8 mg par animal dans le cas des chiens et de 5 $\mu g \cdot g^{-1}$ dans la ration totale des vaches). Il est cependant recommandé de veiller à ce que les animaux domestiques, et plus particulièrement le bétail, n'absorbent pas de cyanazine, car l'ingestion « de ce produit, de solutions pour pulvérisation ou d'eau contaminée par ce produit peut avoir de graves

effets chez les bovins voire causer leur mort» (Farm chemicals handbook 1989).

On n'a observé aucun signe de bioconcentration dans une étude portant sur des vaches qui ont reçu pendant 21 d des rations alimentaires contenant de la cyanazine : la concentration du produit dans le cerveau, le foie, les reins, les muscles et les graisses était inférieure à la quantité de produit ajoutée aux rations. Dans les mêmes tissus, prélevés chez des vaches ayant reçu une dose de 0,2 $\mu g \cdot g^{-1}$ pendant 21 d, la concentration de résidus détectables était inférieure à 0,05 $\mu g \cdot g^{-1}$ (U.S. EPA 1987). Enfin, dans le lait de vaches ayant reçu une dose de 5 $\mu g \cdot g^{-1}$ pendant 21 d, la concentration de cyanazine était de 0,022 $\mu g \cdot g^{-1}$.

Recommandation

Étant donné qu'on n'a trouvé aucun renseignement sur la toxicité chronique de la cyanazine pour les animaux d'élevage abreuvés avec de l'eau qui contient ce produit et que le bétail semble sensible à l'action toxique de cet herbicide, il y a lieu de se baser sur la recommandation relative à l'eau potable destinée à la consommation humaine pour formuler une recommandation concernant l'eau d'abreuvement des animaux d'élevage et ce, conformément à la procédure du CCMRE (1987) qui s'applique en l'absence de renseignements plus fiables. Il est donc recommandé de limiter la concentration de cyanazine dans l'eau d'abreuvement des animaux d'élevage à 10 $\mu g \cdot L-1$.

Irrigation

On n'a trouvé aucun renseignement au sujet de la cyanazine dans les eaux d'irrigation et des effets phytotoxiques de ce produit sur les plantes non cibles ou sur les organismes du sol.

Recommandation

L'U.S. EPA (Office of Pesticide Programs) a fixé des limites de tolérance allant de 0,05 à 0,10 $mg \cdot kg^{-1}$ applicables aux résidus de cyanazine dans les produits agricoles bruts ou à même leur surface (U.S. EPA 1987). Santé et Bien-être social Canada (1986) a fixé la limite de tolérance concernant les résidus de cyanazine dans le maïs à 0,1 $mg \cdot kg^{-1}$. Auparavant, l'U.S. EPA (1977) avait proposé de limiter de façon stricte la concentration des herbicides triaziniques dans l'eau d'irrigation en raison du mode d'action qui leur est propre (inhibition de la photosynthèse) et de leur phytotoxicité. L'organisme américain avait proposé de limiter à 10 $\mu g \cdot L^{-1}$ la concentration des herbicides triaziniques dans les eaux d'irrigation. Par ailleurs, au MEO (1984), on a observé que les herbicides à la triazine sont dommageables pour les jeunes plants à une concentration de 0,5 $\mu g \cdot L^{-1}$, si bien qu'on a recommandé que la teneur des eaux d'irrigation en résidus de ce type d'herbicides reste sous cette limite afin que les cultures ne soient pas endommagées. À défaut d'autres renseignements, la valeur de 0,5 $\mu g \cdot L^{-1}$ (MEO 1984) a donc été adoptée comme recommandation provisoire relativement à la cyanazine dans les eaux d'irrigation.

Qualité et esthétique des eaux utilisées à des fins récréatives

Recommandation

Les renseignements recueillis n'étaient pas suffisants pour permettre de formuler une recommandation quant à la concentration limite de cyanazine dans les eaux d'usage récréatif. Par ailleurs, dans les documents traitant de la question, on n'a rien trouvé qui indique que la présence de cet herbicide puisse être nuisible dans les eaux de valeur esthétique ou d'usage récréatif.

Eau utilisée à des fins industrielles

Recommandation

Aucune recommandation n'a été formulée pour la cyanazine dans l'eau d'usage industriel.

SOMMAIRE

Après examen des études publiées sur l'herbicide triazinique, des recommandations pour la qualité de l'eau au Canada ont été élaborées (tableau 8).

Tableau 8. Recommandations pour la qualité de l'eau pour la cyanazine

Usages	Recommandations
Eau brute utilisée comme source d'eau potable	10 $\mu g \cdot L^{-1}$ (CMAP) *
Flore et faune aquatiques d'eau douce	2 $\mu g \cdot L^{-1}$ (provisoire)
Eau d'usage agricole	
Abreuvement des animaux d'élevage	10 $\mu g \cdot L^{-1}$ (provisoire)
Irrigation	0,5 $\mu g \cdot L^{-1}$ (provisoire)
Eaux d'usage récréatif (qualité et esthétique)	Aucune recommandation
Eau d'usage industriel	Aucune recommandation

* Recommandation existante provisoire relative à la qualité de l'eau potable (Santé et Bien-être social Canada 1987).

REMERCIEMENTS

Les auteurs tiennent à exprimer leur reconnaissance aux membres du Groupe de travail sur les recommandations pour la qualité des eaux du Conseil canadien des ministres de l'environnement (CCME), d'avoir accepté de réviser ce document. La qualité de ce document a été grandement améliorée grâce aux lectures critiques effectuées par M.C. Taylor, P.-Y. Caux et Sharron Forest de la Direction de la qualité des eaux, V. Zitko de Pêches et Océans Canada, W.R. Ernst, M.T. Wan, M. Constable et D. Waite de la Protection de l'environnement, C. Boutin et K. Lloyd du Service canadien de la faune, R. Tobin et K. Hughes de Santé et Bien-être social Canada, R.J. Maguire de l'Institut national de recherche sur les eaux, N. Bazinet du ministère de l'Environnement de l'Ontario, et I. Guay d'Environnement Québec.

RÉFÉRENCES

Agriculture Canada. 1989. Renseignements et information sur les produits antiparasitaires. Base de données RIPA (Disque CCINFO). Produit par Agriculture Canada et distribué par le Centre canadien d'hygiène et de sécurité au travail. (CD-ROM.)

Aly, O.A., S.A. Shehata, et H. Farag. 1984. Uptake and accumulation of selected herbicides by the freshwater alga *Scenedesmus*. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 13: 701-705.

Anderson, J.R., G.R. Stephenson, et C.T. Corke. 1980. Atrazine and cyanazine activity in Ontario and Manitoba soils. Can. J. Soil Sci. 60: 773-781.

Ashton, F.M., et A.S. Crafts. 1973. *Mode of action of herbicides*. New York: Wiley-Interscience, John Wiley and Sons. 504 p.

Baker, D.B. 1985. Regional water quality impacts of intensive row-crop agriculture: A Lake Erie basin case study. J. Soil Water Cons. 40(1): 125-132.

Baker, J.L., H.P. Johnson, et J.M. Laflen. 1976. *Effect of tillage system on runoff losses of pesticides:* A simulated rainfall study. Ames, Iowa: Iowa State Water Resources Institute, Iowa State University. 96 p.

Banerjee, S., S. Yalkowski, et S. Valvani. 1980. Water solubility and octanol/water partition coefficients of organics. Limitations of the solubility-partition coefficient correlation. Environ. Sci. Technol. 14(10): 1227-1229.

Beynon, K.I. 1972. The analysis of crops and soils for the triazine herbicide cyanazine and some of its degradation products. I. Development of method. Pestic. Sci. 3: 389-400.

Beynon, K.I., P. Bosio, et K.E. Elgar. 1972. The analysis of crops and soils of the triazine herbicide cyanazine and some of its degradation products. II. Results. Pestic. Sci. 3: 401-408.

Beynon, K.I., G. Stoydin, et A.N. Wright. 1972a. The breakdown of the triazine herbicide cyanazine in soil and maize. Pestic. Sci. 3: 293-305.

Beynon, K.I., G. Stoydin, et A.N. Wright. 1972b. The breakdown of the triazine herbicide cyanazine in wheat and potatoes grown under indoor conditions in treated soils. Pestic. Sci. 3: 379-387.

Brewer, P.E., et F.W. Slife. 1979. Soybeans (*Glycine* max) as a rescue crop following cyanazine and procyazine application. Weed Sci. 27(3): 263-266.

Brewer, P.E., C.J. Arntzen, et F.W. Slife. 1979. Effects of atrazine, cyanazine and procyazine on the photochemical reactions of isolated chloroplasts. Weed Sci. 27(3): 300-308.

Brian, R.C. 1976. The history and classification of herbicides. *Dans Herbicides: Physiology, biochemistry, ecology*, éd. L.J. Audus, 1-54. Vol. 1. 2e éd. Londres: Academic Press.

Brown, N.P.H., C.G.L. Furmidge, et B.T. Grayson. 1972. Hydrolysis of the triazine herbicide, cyanazine. Pestic. Sci. 3: 669-678.

CCMRE (Conseil canadien des ministres des ressources et de l'environnement). 1987. Recommandations pour la qualité de l'eau au Canada. Préparées par le groupe de travail sur les recommandations pour la qualité de l'eau du Conseil canadien des ministres des Ressources et de l'Environnement.

Chiou, C.T., V.H. Freed, D.W. Schmedding, et R.L. Kohnert. 1977. Partition coefficient and bioaccumulation of selected organic chemicals. Environ. Sci. Technol. 11(5): 475-478.

Cohen, S.Z., C. Eiden, et M.N. Lorber. 1986. Monitoring ground water for pesticides. Dans *Evaluation of pesticides in ground water*, éd. W.Y. Garner, R.C. Honeycutt, et H.N. Nigg, 170-196. ASC Symposium Series 315. American Chemical Society. Washington, D.C.

Crayford, J.V., et D.H. Hutson. 1972. The metabolism of the herbicide 2-chloro-4-(ethylamino)-6-(1-cyano-1-methylethylamino)-5-triazine in the rat. Pestic. Biochem. Physiol. 2: 295-307.

Dad, N.K., et P.S. Tripathi. 1980. Acute toxicity of herbicides to freshwater fish and midge larvae, *Chironomus tentans*. Enviro-Internat. 4: 435-437.

Esser, H.O., G. Dupuis, E. Ebert, G.J. Marco, et C. Vogel. 1975. s-Triazines. Dans *Herbicides: Chemistry, degradation and mode of action*, éd. P.C. Kearny et D.D. Kaufman. 129-208. Vol. 1, 2e éd. New York: Marcel Dekker.

Farm chemicals handbook. 1989. Willoughby, Ohio: Meister Publishing Co.

Finke, R.L., R.L. Warner, et T.J. Muzik. 1977. Effect of herbicides on *in vivo* nitrate and nitrite reduction. Weed Sci. 25(1): 18-22.

Foy, C.L., et H. Hiranpradit. 1977. *Herbicide movement with water and effects of contaminant levels on non-target organisms*. Blacksburg, Virginia: Virginia Polytechnic Institute and State University. 89 p.

Frank, R., et L. Logan. 1988. Pesticide and industrial chemical residues at the mouth of the Grand, Saugeen and Thames rivers, Ontario, Canada, 1981-85. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 17: 741-754.

Frank, R., B.S. Clegg, B.D. Ripley, et H.E. Braun. 1987. Investigations of pesticide contaminations in rural wells, 1979y1984, Ontario, Canada. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 16: 9-22.

Frank, R., G.J. Sirons, R.L. Thomas, et K. McMillan. 1979. Triazine residues in suspended solids (1974-1976) and water (1977) from the mouths of Canadian streams flowing into the Great Lakes. J. Great Lakes Res. 5(2): 131-138.

Frank, R., H.E. Braun, M. van Hove Holdrinet, G.J. Sirons, et B.D. Ripley. 1982. Agriculture and water quality in the Canadian *Great Lakes Basin:*

V. Pesticide use in 11 agricultural watersheds and presence in stream water, 1975-1977. J. Environ. Qual. 11(3): 497-505.

Frank, R., B.D. Ripley, H.E. Braun, B.S. Clegg, R. Johnston, et T.J. O'Neill. 1987. Survey of farm wells for pesticide residues, southern Ontario, Canada, 1981-1982, 1984. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 16: 1-8.

Garcia-Romera, I., J.A. Miguel, et J.A. Ocampo. 1988. Effect of cyanazine herbicide on VA mycorrhizal infection and growth of *Pisum sativum*. Plant Soil 107(2): 207-210.

Glotfelty, D.E., A.W. Taylor, A.R. Isensee, J. Jersey, et S. Glenn. 1984. Atrazine and simazine movement to Wye River Estuary. J. Environ. Qual. 13(1): 115-121.

Hall, J.K., N.L. Hartwig, et L.D. Hoffman. 1984. Cyanazine losses in runoff from no-tillage corn in "living" and dead mulches vs. unmulched, conventional tillage. J. Environ. Qual. 13(1): 105-110.

Hance, R.J. 1984. Variations in observations of pesticide behaviour between laboratory and long-term field studies. Dans Proc. Les colloques de l'INRA, No. 31, Behaviour and Side Effects of Pesticides in Soil, 57-65. Versailles, 4-8 juin, 1984.

Harvey, R.G. 1987. Herbicide dissipation from soils with different herbicide use histories. Weed Sci. 35(4): 583-589.

Helling, C.S., W. Zhuang, T.J. Gish, C.B. Coffman, A.R. Isensee, P.C. Kearney, D.R. Hoagland, et M.D. Woodward. 1988. Persistence and leaching of atrazine, alachlor, and cyanazine under no-tillage practices. Chemosphere 17(1): 175-187.

Isensee, A. R., C.S. Helling, T.J. Gish, P.C. Kearney, C.B. Coffman, et W. Zhuang. 1988. Groundwater residues of atrazine, alachlor, and cyanazine under no-tillage practices. Chemosphere 17(1): 165-174.

Johnson, H.P., et J.L. Baker. 1982. *Field-to-stream transport of agricultural chemicals and sediment in an Iowa watershed.* Part 1, *Data base for model testing* (1976-1978). U.S. Environmental Protection Agency, Athens, Georgia. 577 p.

Johnson, H.P., et J.L. Baker. 1984. *Field-to-stream transport of agricultural chemicals and sediment in an Iowa watershed.* Part 2, *Data base for model testing* (1979-1980). U.S. Environmental Protection Agency, Athens, Georgia. 462 p.

Johnson, W.W., et M.T. Finley. 1980. *Handbook of acute toxicity of chemicals to fish and aquatic invertebrates.* Resource Publ. 137. U.S. Department of the Interior, Fish and Wildlife Service, Washington, D.C. 98 p.

Jury, W.A., D.D. Focht, et W.J. Farmer. 1987. Evaluation of pesticide groundwater pollution potential from standard indices of soil-chemical adsorption and biodegradation. J. Environ. Qual. 16(4): 422-428.

Kadoum, A.M., et D.E. Mock. 1978. Herbicide and insecticide residues in tailwater pits: Water and pit bottom soil from irrigated corn and sorghum fields. J. Agric. Food Chem. 26(1): 45-50.

Kenaga, E.E. 1980. Predicted bioconcentration factors and soil sorption coefficients of pesticides and other chemicals. Ecotoxicol. Environ. Safety 4: 26-38.

Lee, H-B., et Y.D. Stokker. 1986. Analysis of eleven triazines in natural waters. J. Assoc. Off. Anal. Chem. 69(4): 568-572.

Leonard, R.A., G.W. Langdale, et W.G. Fleming. 1979. Herbicide runoff from upland Piedmont watersheds-Data and implications for modeling pesticide transport. J. Environ. Qual. 8(2): 223-229.

Leung, S-Y.T., R.V. Bulkley, et J.J. Richard. 1981. Influence of a new impoundment on pesticide concentrations in warmwater fish, Saylorville Reservoir, Des Moines River, Iowa, 1977-78. Pestic. Monit. J. 15(3): 117y122.

Libik, A.W., et R.R. Romanowski. 1976. Soil persistence of atrazine and cyanazine. Weed Sci. 24(6): 627y629.

Majka, J.T., et T.L. Lavy. 1977. Adsorption, mobility, and degradation of cyanazine and diuron in soils. Weed Sci. 25(5): 401-406.

Mayer, F.L., Jr., et M.R. Ellersieck. 1986. *Manual of acute toxicity: Interpretation and data base for 410 chemicals and 66 species of freshwater animals.* Resource Publ. 160. U.S. Department of the Interior, Fish and Wildlife Service, Washington, D.C. 574 p.

McGee, B. 1984. *Survey of pesticide use in Ontario, 1983: Estimates of pesticides used on field crops, fruits, vegetables and in roadside weed control.* Economics Information Report No. 84-05. Direction de l'économie et de la coordination des politiques, ministère de l'Agriculture et de l'Alimentation de l'Ontario, Toronto. 39 p.

MEO (Ministère de l'Environnement de l'Ontario). 1984. Water management: Goals, policies and implementation procedures of the Ministry of the Environment. Novembre 1978. Revu en mai 1984. Ministère de l'Environnement de l'Ontario, Toronto. 70 p.

MEO (Ministère de l'Environnement de l'Ontario). 1987a. *Pesticides in Ontario drinking water-1985.* Août 1987. Ministère de l'Environnement de l'Ontario, Toronto. 37 p.

MEO (Ministère de l'Environnement de l'Ontario). 1987b. *Pesticides in Ontario drinking water-1986.* Novembre 1987. Ministère de l'Environnement de l'Ontario, Toronto. 104 p.

Metcalf, R.L., et J.R. Sanborn. 1975. Pesticides and environmental quality in Illinois. Bull. Ill. Nat. Hist. Surv. 31: 381-436.

Miltner, R.J., D.B. Baker, T.F. Speth, et C.A. Frank. 1988. Treatment of seasonal pesticides in surface waters. NTIS/PB88-225008. U.S. Environmental Protection Agency, Drinking Water Research Division, Cincinnati, Ohio. 47 p.

Ministère de l'Agriculture et de l'Alimentation de l'Ontario. 1988. *Guide de lutte contre les mauvaises herbes,* 1989. Publication 75, RV-II-88-62M. Imprimeur de la Reine en Ontario, Toronto. 205 p.

Misra, S., et A.B. Saxena. 1985. Experimental studies on *Nemoria esthamus* with Bladex and Sevin. Ind. J. Zool. 13(2): 37-42.

Moxley, J. 1989. Survey of pesticide use in Ontario, 1988: *Estimates of pesticides used on field crops, fruits and vegetables.* Economics Information Report No. 84-05. Direction de l'économie et de la coordination, ministère de l'Agriculture et de l'Alimentation de l'Ontario, Toronto. 40 p.

Muir, D.C.G. 1990. Persistence and transformation in water and sediments. Dans Environmental chemistry of herbicides, éd. R. Grover. Vol. 2. Boca Raton, Floride : CRC Press.

Muir, D.C.G., et B.E. Baker. 1976. Detection of triazine herbicides and their degradation products in tile-drain water from fields under intensive corn (maize) production. J. Agric. Food Chem. 24(1): 122-125.

Muir, D.C., et B.E. Baker. 1978. The disappearance and movement of three triazine herbicides and several of

their degradation products in soil under field conditions. Weed Res. 18: 111-120.

National Academy of Sciences. 1977. *Drinking water and health*. Safe Drinking Water Committee, National Research Council, National Academy of Sciences, Washington, D.C.

Nebeker, A.V., M.A. Cairns, S.T. Onjukka, et R.H. Titus. 1986. Effect of age on sensitivity of *Daphnia magna* to cadmium, copper and cyanazine. Environ. Toxicol. Chem. 5: 527-530.

Pionke, H.B., D.E. Glotfelty, A.D. Lucas, et J.B. Urban. 1988. Pesticide contamination of groundwaters in the Mahantango Creek watershed. J. Environ. Qual. 17: 76-84.

Quebec survey affirms high levels of drinking water quality. 1987. Eco/Log Week 15 (29) (24 juillet 1987): 2.

Rahman, A., et L.J. Matthews. 1979. Effect of soil organic matter on the phytotoxicity of thirteen s-triazine herbicides. Weed Sci. 27(2): 158-161.

Rao, K.S., et N.K. Dad. 1979. Studies on herbicide toxicity in some freshwater fish and ectoprocta. J. Fish. Biol. 14: 517-522.

Richards, R.P., J.W. Kramer, D.B. Baker, et K.A. Krieger. 1987. Pesticides in rainwater in the northeastern United States. Nature (London) 327(6118): 129-131.

Ripley, B.D., B.S. Clegg, et R. Frank. 1986. Survey of triazine and chloroacetamide herbicides in well water in Ontario, Canada 1985. Proc. 6th Int. Cong. Pest. Chem. (IUPAC). 10-15 août 1986, 5F-07 (résumé).

Roberts, G.C., G.J. Sirons, R. Frank, et H.E. Collins. 1979. Triazine residues in a watershed in southwestern Ontario (1973-75). J. Great Lakes Res. 5(3-4): 246-255.

Roberts, T.R. 1974. The fate of WL-6311 in a static aquatic system. Dans *Proc. Eur. Weed Res. Council*, 4th Int. Symp. Aquat. Weeds, Vienne, Autriche, 232-242. (Cité dans Muir 1990.)

Roller, N.F. 1979. *Survey of pesticide use in Ontario, 1978*. Direction de l'économie, ministère de l'Agriculture et de l'Alimentation de l'Ontario, Toronto.

Royal Society of Chemistry. 1987. *The Agrochemicals handbook*. 2e éd. The Royal Society of Chemistry Information Systems, The Royal Society of Chemistry, Nottingham (R.-U.).

Sanborn, J.R. 1974. *The fate of select pesticides in the aquatic environment*. EPA-660/3-74-025, National Environment Research Centre, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, Cornvallis, Oregon. 83 p.

Santé et Bien-être social Canada. 1986. *National pesticide residue limits*. Direction des aliments, Ottawa.

Santé et Bien-être social Canada. 1989. *Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada*. Préparées par le Sous-comité fédéral-provincial sur l'eau potable du comité consultatif fédéral-provincial de l'hygiène du milieu et du travail.

Sirons, G.J., R. Frank, et T. Sawyer. 1973. Residues of atrazine, cyanazine, and their phytotoxic metabolites in a clay loam. J. Agric. Food Chem. 21(6): 1016-1020.

Smith, A.E. 1985. Persistence of triazine herbicides in Canadian soils. Can. J. Plant Sci. 65: 811-812 (résumé).

Smith, A.E., et A. Walker. 1989. Prediction of the persistence of the triazine herbicides atrazine, cyanazine, and metribuzin in Regina heavy clay. Can. J. Soil Sci. 69: 587-595.

Smith, A.E., D.C.G. Muir, et R. Grover. 1982. The triazine herbicides. Dans *Analysis of pesticides in water*, éd. S.Y. Chau et B.K. Afghan, 213-239. Volume III, CRC Series in Analysis of Environment Control. Boca Raton, Floride : CRC Publications.

Smith, C.N., R.A. Leonard, G.W. Langdale, et G.W. Bailey. 1978. *Transport of agricultural chemicals from small upland piedmont watersheds*. PB 285 134. U.S. Environmental Protection Agency, Environment Research Laboratory, Athens, Georgia. 363 p.

Statistique Canada. 1987. *Importations par marchandises/pays. Nomenclature canadienne pour le commerce international des marchandises. Détail 1986-1987*. Division du commerce international.

Statistique Canada. 1988. *Importations par marchandises/pays. Nomenclature canadienne pour le commerce international. Détail 1987-1988*. Division du commerce international.

U.S. EPA (Environmental Protection Agency). 1977. *Silviculture and chemicals and protection of water quality*. PB 271 923/5. Region X, Seattle, Washington. 224 p.

U.S. EPA (Environmental Protection Agency). 1986. *Guidance for the reregistration of pesticide products containing cyanazine as the active ingredient*. PB86-175098. Office of pesticide Programs, Washington, D.C. 108 p.

U.S. EPA (Environmental Protection Agency). 1987. *Health advisories for 50 pesticides*. NTIS PB88-113543, Washington, D.C. 818 p.

U.S. EPA (Environmental Protection Agency). 1988. Cyanazine: Fact sheet number 41. Dans *Pesticide fact handbook*. 211-219. Park Ridge, New Jersey: Noyes Data Corp.

Walker, A.I.T., V.K.H. Brown, J.K. Kodama, E. Thorpe, et A.B. Wilson. 1974. Toxicological studies with the 1,3,5-triazine herbicide cyanazine. Pestic. Sci. 5: 153-159.

Weed Science Society of America. 1983. *Herbicide handbook*. 5e éd. Champaign, Illinois: Weed Science Society of America.

Wilson, R.G. 1988. Cyanazine residues on fieldbeans (*Phaseolus vulgaris*) as a replant crop. Weed Technol. 2(1): 28-30.

Wnuk, M., R. Kelley, G. Breuer, et L. Johnson. 1987. *Pesticides in water supplies using surface water sources*. NTIS PB88-136916. Iowa Department of Natural Resources, Des Moines, Iowa. 43 p.

Worthing, C.R., et S.B. Walker (éd.). 1987. *The pesticide manual: A world compendium*, 8e éd., Thornton Heath, U.K.:British Crop Protection Council. 1081 p.

Yoo, J.Y., D.C.G. Muir, et B.E. Baker. 1981. Persistence and movement of cyanazine and procyazine in soil under field conditions. Can. J. Soil Sci. 61: 237-242.

Yu, C., G.M. Booth, et J.R. Larsen. 1975. Fate of triazine herbicide cyanazine in a model ecosystem. J. Agric. Food Chem. 23(5): 1014-1015.